CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

UNTER MITWIRKUNG

DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

---

91. JAHRGANG (6. FOLGE. 2. JAHRGANG).

1920.
BAND II.

REDIGIERT VON

PROF. DR. ALBERT HESSE.
STELLVERTR. REDAKTEURE: PROF. DR. L. SPIEGEL UND DR. M. PFLÜCKE.

ERSTES HALBJAHR: TECHNISCHER TEIL.

MIT ABBILDUNGEN IM TEXT UND SYSTEMATISCHEM INHALTSVERZEICHNIS

AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER FÜR BAND I UND II.

SONDERDRUCK ALS BEILAGE FÜR BAND 33
DER ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE.

LEIPZIG.
...TE CHEMIE G. M. B. H.

Seitenzahlen der Hefte Band II

Druck von

Ständige Mitarbeiter.

Dr. P. Alexander in Charlottenburg.
Prof. Dr. Aron in Breslau.
Dr. M. Bachstez in Charlottenburg.
Dr. Bister in Berlin.
Dr. I. Bloch in Aken a. Elbe.
Dr. P. Borinski in Berlin.
Dr. G. Bugge in Konstanz (Bodensee).
Dr. H. Busch in Frankfurt a. M.
Prof. Dr. A. Byk in Charlottenburg.
Prof. Dr. H. Ditz in Prag.
Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg.
Dr. E. Förster in Berlin.
Dr. Fonrobert in Wiesbaden.
Dr. A. Franz in Berlin.
Dr. C. Grimme in Hamburg.
Dr. E. Groschuff in Berlin.
Dr. Günther in Charlottenburg.
Dr. M. Guggenheim in Basel.
Dr. Hartogh in Spandau.
Dr. F. Höhn in Berlin.
Dr. Ilberg in Charlottenburg.
Dr. G. Joachimoglu in Berlin.
Dr. H. Jost in Berlin.
Dr. Elise Jung in Stuttgart-Cannstatt.
Dr. M. Kempe in Rehbrücke.
R. Lauffmann in Freiberg i. Sa.
R. E. Liesegang in Frankfurt a. M.
Reg.-Rat Dr. Mai in Berlin.
Dr. Manz in Charlottenburg.
Dr. A. Meyer in Hannover.
Prof. Dr. J. Meyer in Breslau.
Dipl.-Ing. E. Neidhardt in Wiesdorf, Niederrhein.
Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald.
Prof. Dr. B. Prager in Berlin.
Dr. Rammstedt in Chemnitz, Sachsen.
Fr. Richter in Berlin.
Dr. Theod. Rosenthal in Merseburg.
Dr. J. Rühle in Bentheim (Hannover).
Dr. F. Scharf in Leipzig.
Dr. P. Schmidt in Charlottenburg.
Dr. H. Schönfeld in Berlin-Wilmersdorf.
Dr. W. Schroth in Dresden-A.
Prof. Dr. Karl Schwalbe in Eberswalde.
Dr. A. Sonn in Königsberg in Pr.
Dr. Splittgerber in Mannheim-Neu-Ostheim.
Dr. Steiner in Seelze bei Hannover.
Dr. H. Steinhorst in Magdeburg.
Prof. Dr. R. Stelzner in Berlin.
Geh. Reg.-Rat Dr. K. Süvern in Berlin-Lichterfelde.
Dr. J. Volhard in Leipzig-Möckern.
Dipl.-Ing. Wecke in Bernburg.
Dr. W. Wege in Potsdam.
Dr. C. Zahn in Kiel.
Prof. Dr. J. von Zawidzki in Dublany.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol (*nur für Äthylalkohol*).
a. unsymmetrisch.
absol. absolut.
Ä. oder Ae. Äther (*nur für Äthyläther*).
äth. ätherisch.
akt. aktiv.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
At.-Gew. Atomgewicht.
AZ. Acetylzahl.
B. Bildung.
Best. Bestimmung.
bzgl. bezüglich.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
bezw. beziehungsweise.
ca. zirka.
Chlf. Chloroform.
dad. gek. dadurch gekennzeichnet.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Deriv. Derivat.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
EZ. Esterzahl.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
gek. gekennzeichnet.
gel. gelöst.
Ggw. Gegenwart.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoz.-Konst.
Konst. Konstitution.
Konz. Konzentration.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
Kp. Siedepunkt.
$Kp._{760}$ Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
mkr. mikroskopisch.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
Mon. Monographie.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
opt.-akt. optisch-aktiv.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig. prozentig.
‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
rac. racemisch.
Red. Reduktion.
Rk. Reaktion.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
Stde. Stunde.
Stdn. Stunden.
swl. sehr wenig (sehr schwer) löslich.
SZ. Säurezahl.
Temp. Temperatur.
u. Mk. unter d. Mikroskop.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Verh. Verhalten.
Vers. Versuch.
Vf. Verfasser.
VZ. Verseifungszahl.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
Wrkg. Wirkung.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
Zus. Zusammensetzung.
zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B. Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlußzitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Systematisches Register.

Bearbeitet von WILHELM WEGE.

I. Analyse.*) Laboratorium.

Geschichte des Gasometers (Feldhaus) 477.
Rechentafel zur Volumreduktion von Gasen (Ostwald) 357; (Hofsäß) 357. — Darst. von Analysenergebnissen (Thiel) 421.
Heizanlage für Laboratorien 57. — Laboratorium der industriellen galen. Pharmazie an der Pharmazeut. Hochschule in Montpellier (Astruc) 421. — Elektr. Ofenlaboratorium des Bureau of Mines (Grier) 661.
Neuer Trichter (Lehmann) 25. — Fraktionieraufsatz für das Laboratorium (Robert) 57. — Knudsen-Marekscher Druckregulator nach Fritz Friedrichs 113. — App. für thermo-agrikulturchem. Bestst. (Pardeller) 113. — Paraffindauerpfropf (Seitz) 113. — Unters. von Palau- u. Rhotaniumgeräten als Ersatz für Laboratoriumsgeräte aus Platin (Gurevich etc.) 157. — Vorrichtung zur Verhinderung des Zurücksteigens bei der Absorption von Gasen in der chem. Analyse (Robinson) 157. — Mit Drahtnetz überspannte Wittsche Siebplatte (Mach etc.) 225. — Mahlvorrichtung für das Laboratorium (Cobenzl) 261. — Vakuumkühler 393. — Unterss. von Fraktionieraufsätzen bei konstanter Dest.-Geschwindigkeit (Friedrichs) 421. — Rektifikationssäule aus Glas u. a. (Elsner) 477. — Vorrichtung zur Ätherrückgewinnung 577. — Destillationsaufsatz für das Laboratorium. Best. seiner Wirksamkeit (Robert) 577. — Vorrichtung zur Entfernung von Stopfen aus Hähnen (Allison) 677. — Einfache Wägebürette (Mac Ardle) 749. — Klammer zur Verhinderung des Lösens von Gummiverbindungen zwischen Glas u. Metall u. zur Befestigung von Wasserstrahlpumpen an Hähnen (Keane etc.) 749. — Charakterist. Eigenschaften des Gouyschen Thermoregulators (Sligh) 789. — Elektrolyt. Wasserstoffentwickler für das Laboratorium (Williams) 789.
Verwendung von Seeholz (Treibholz) als Korkersatz (Jacobsohn) 57*.

Allgemeine analytische Verfahren und Apparate

Messen, Meßapparate; Büretten, Pipetten.

Das Mohrsche u. metr. Milliliter (Osborn) 157. — Einrichtungen der Reichsanstalt für Maß u. Gewicht für Längenbestst. höherer Genauigkeit an Meßbändern u. -drähten (Thomas) 422. — Messung von Wasser- u. Luftmengen (Hinz) 477. — Abfüllapp. für Massenabmessungen 661. — Gasdruckmesser für kleine Durchflußgeschwindigkeiten (Benton) 749.
Gasmesser mit in Flüssigkeit tauchenden Meßglocken (Kracker & Co.) 57*. — Membranmesser für Gas (Höres) 113*. — Gerät zum Abmessen fester oder fl. Körper (Orgis etc.) 261*. — Vorrichtung zur Messung von Durchflußmengen (Ornstein) 549*.

Barometer; Thermometer.

Industrielle Anwendungen der opt. Pyrometer mit verschwindendem Faden (Bash)

*) Siehe auch am Schluß der folgenden Kapitel.

Schmelzpunktsbestimmung.

Siedepunktsbestimmung.

Wägen, Wage, Exsiccatoren.

Pumpen; Saugpumpen; Vakuumapparate.

Extrahieren, Extraktionsapparate.

Zähigkeitsmessung, Viscosimeter.

Andere Verfahren und Apparate in Laboratorium und Analyse.

Allgemeine Analysengruppen.

Physik.-Chem. Analyse und App.

Luftanalyse.

Analytische Bestimmung der Elemente und anorganischen Verbindungen. Metalloide.

Metalle.

Analyse von Mineralien.*)

*) Siehe auch Band I, Kapitel C.

Analyse anorganischer technischer Produkte.

Nachweis und Bestimmung*) organischer Verbindungen.

Veraschen; Aschebestimmung.

Reagenzien.

Best. der einzelnen organischen Verbindungen.

Analyse von Bestandteilen und Organen der Pflanzen und Tiere.

*) Siehe auch Band I, Kapitel D.

Klinische Analyse.

*) Siehe auch Band I, Kapitel E 5.

Gerichtliche Analyse.

Bakteriologische Analyse.

Physiologische Analyse.

II. Allgemeine chemische Technologie.

Allgemeine technische Apparate.

Spezielle Verfahren und Apparate.

Gewerbeerkrankungen u. Gewerbehygiene.

III. Elektrotechnik.*)

*) Siehe auch Band I, Kapitel A.

IV. Wasser; Abwasser.*)

Wasser. Mineralwässer.

Abwässer.

*) Siehe auch Band I, Kapitel B u. C.

Analyse.

V. Anorganische Großindustrie.*)

Metalloide.

*) Siehe auch Band I, Kapitel B.

Metalle.

VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

Analyse.

VII. Düngemittel, Boden.*)

Analyse.

*) Siehe auch Band I, Kapitel E 6.

VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallverarbeitung.

Eisen.*)

*) Siehe auch Analyse S. V, Band I, Kapitel B.

Andere unedle Metalle.

Edle Metalle.

Legierungen.*)

*) Siehe auch Band I, Kapitel B.

Metallographie.*)

Verarbeitung der Metalle.

*) Siehe auch S. III.

Einwirkung von Wasser, Seewasser etc. auf Metalle etc.

IX. Organische Präparate.*)

Nichtaromat. Zwischenprodd. für die Farbstoffherst. (Hewitt) 536.
Wirtschaftliche Möglichkeiten in der elektrochem. Erzeugung organ. Verbb. (Thatcher) 690.
Verf. zur Erzeugung von Propylen aus C_2H_2 u. CH_4 (Heinemann) 186*. — Verf. zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen u. sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbb. aus den Chlorierungsprodd. von Mineralölen (Bergius etc.) 240*. 241*. — CCl_4 als Reinigungs- und Lösungsmittel 691. — CCl_4, Chloroform u. Kohlenstoffhexachlorid aus Naturgas (Jones etc.) 776. — Darst. von Dimethylbutadien (Farbenfabriken) 776*. — Verf. zum Reinigen von Äther (Claessen) 186*. — Verf. zur Darst von Glykol durch Oxydieren von Äthylen mit Permanganat (Griesheim-Elektron) 241*. — Darst. von Pinakon (Farbenfabriken) 445*. — Darst. von Pinakonchlorhydrin (Farbenfabriken) 445*. — Herst. von Äthyläther (Elektrizitätswerk Lonza) 445*. — Synthet. Herst. von Alkohol oder Äther aus Destillationsgas der Steinkohle (de Loisy) 445. — Darst. von Formaldehyd aus Methylalkohol (Colbjörnsen) 187. — Verf. zur Darst. von Formaldehyd, Methylalkohol, Ameisensäuremethylester, Aceton (Hofmann) 187*. — Darst. von Acetaldehyd aus Acetylen (Konsortium für elektrochemische Industrie) 446*. — Darst. von Paraldehyd (Konsortium für elektrochemische Industrie) 691*. — Darst. von Monobromketonen (Riedel) 337*. — Gewinnung von Monobromaceton (Riedel) 337*. — Elektrolyt. Red. organ. Stoffe (Farbenfabriken) 600*. — Acetaldehyd u. Essigsäure aus Acetylen (Konsortium für elektrochem. Industrie G. m. b. H.) 187; (Grünstein) 187. — Verf. zur Erzeugung von Essigsäure aus Acetaldehyd (Konsortium für elektrochem. Industrie) 187*. — Verf. zur Reinigung von Lecithin (Hildebrandt) 187*. — Verf. zur Darst. von Formaldehyd, Methylalkohol, Ameisensäuremethylester aus Formiaten (Konsortium für elektrochem. Industrie) 187*. — Gewinnung von höheren Fettsäuren und anderen organ. Säuren aus Holzteer o. dgl. (Börnstein) 337*. — Gewinnung von Essigsäure (Konsortium für elektrochem. Industrie) 338*. — Darst. von Succinyldiessigestern (Willstätter) 338*. — Darst. fett- u. wachsart. Verbb. (Farbenfabriken) 536*. — Herst. von Essigsäure aus Acetaldehyd u. Sauerstoff (Verein für chemische Industrie in Mainz) 536*. — Gewinnung wasserlösl. Erdalkalisalze organ. Säuren (Herzfeld etc.) 600*. — Rk.-Prodd. der Alkalischmelze von Sägemehl: Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Methylalkohol (Mahood etc.) 776. — Herst. von organ. Derivaten des Jodcalciums (Spitz) 601*. — Aufarbeitung der Pentaerythritrohlsgg. (Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.-G.) 338*. — Herst. von Celluloseestern (Wagner) 536*. — Oxydation von CO (Hofmann) 446*. — Elektromotor. Betätigung von CO (Hofmann) 446*. — Abtrennung des Wasserdampfes aus dem dem Laugenkocher einer mit Koksverbrennung betriebenen u. eine Absorptionslauge aufweisenden Kohlensäuregewinnungsanlage entströmenden Dampf Gasgemisch (Akt.-Ges. d. Maschinenfabriken Escher Wyss & Cie.) 492*. — Herst. fester chem. Verbb. aus gasförm. Bestandteilen (Badische) 536*.
KW-stoffe während des Krieges (Paillard) 374. — Herst. von flüss. oder lösl. organ. Verbb. aus Steinkohle u. dgl. (Bergius etc.) 374*. — Verf. zur Darst. von Octonitroäthylendiphenyldiamin (Farbwerke) 188*. — Darst. von Diarylurethanen (Chem. Fabr. vorm. Weiler ter Meer) 491*. — Darst. eines Arylharnstoffchlorids (Farbwerke) 691*. — Darst. des p-Nitrophenylharnstoffchlorids (Farbwerke) 777*. — Ausgangsmaterialien zur Darst. beizenfärbender Azofarbstoffe (Bamberger) 601. — Herst. von Kampfgasen in Deutschland (Norris) 691. — Darst. von Kondensationsprodd. aus N Arylsulfoderiv. aromat. Aminosulfosäuren (Basel) 777*. — Darst. von Derivaten N-acylierter p-Aminophenole (Farbenfabriken) 374*. — Herst. von Monoarylaminochinonen u. Diarylaminochinonen (Becke etc.) 537*. — Oxydation des Toluols und seine wichtigsten Derivv. (Maugé) 338. — Darst. von Mellithsäure (Lorenz etc.) 492*. — Verf. zur Gewinnung von Terpenen u. anderen Prodd. der trockenen Dest. des Scheideschlamms der Zuckerfabriken (Stoltzenberg) 188*. — Herst. von künstlichem Campher (Utz) 447.

*) Siehe auch Band I, Kapitel D.

X. Farben; Färberei, Druckerei.

Beizen; Waschen; Bleichen; Ätzen.

Färben; Appretieren; Drucken.

Mineralfarben etc.

Organische Farbstoffe.*)

Malereitechnik und Präparate; Malerfarben.

Analyse.

XI. Harze; Lacke; Firnis; Klebemittel; Tinte.

Analyse.

XII. Kautschuk*); Guttapercha; Balata.

*) Siehe auch Band I, Kapitel D.

Analyse.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Analyse.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate*); Stärke.

*) Siehe auch Band I, Kapitel D.

Analyse.

XV. Gärungsgewerbe.

Arbeitsverfahren und Apparate.

Hefen.

Braumaterialien, Alkohol, Bier, Wein etc.

Analyse.

XVI. Nahrungsmittel, Genußmittel, Futtermittel.

Pflanzliche Nahrungs- und Genußmittel.

Tierische Nahrungs- und Genußmittel.

Futtermittel.

Analyse.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Analyse.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

Textilwaren; Spinnstoffe.

Papier; Zellstoff; Celluloid; künstliche Seide.

Künstliche und plastische Massen.

Analyse.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Kohlen, Koks, Verkohlung etc.

Kohlendestillation; Teer; Gas.

Petroleum; Erdöl.

Holz etc.

Beleuchtung, Heizung.

Analyse.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Analyse.

XXIII. Pharmazie; Desinfektion.

Gewinnung und Behandlung natürlicher Arzneistoffe.

Neue Arzneimittel.

Praktische Erprobung der Arzneimittel.*)

Desinfektion; Desinfektionsmittel; Sterilisation.)**

Analyse.

*) Siehe auch Band I, Kapitel E4 u. E5.
**) Sterilisation von Nahrungsmitteln siehe Kapitel XVI.

XXIV. Photographie.*)

*) Siehe auch Bd. I Kapitel A.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 1. 7. Januar.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Miethe und **E. Stenger**, *Ultraviolettdurchlässige Filter.* Um ein im Sichtbaren undurchlässiges, im Ultraviolett durchlässiges Filter zu gewinnen, wurden in einem Quarzspektrographen einige Farbstoffe unter konstanten Bedingungen in verschiedenen Konzentrationen als Filter untersucht und die Ergebnisse mit der Durchsichtigkeit eines Quarzsilberspiegels verglichen. Die untersuchten Farbstoffe waren *Tartrazin*, *Filtergelb*, *Martiusgelb*, *Nitrosodimethylanilin*, *Eosin*, *Fluorescein.* Mit größeren Verdünnungen der Filterlösungen und mit zunehmenden Belichtungszeiten nimmt die Durchlässigkeit nach dem äußersten Ultraviolett weniger zu als nach dem sichtbaren Teil des Spektrums. Filtergelb, Eosin u. Fluorescein zeigen zwar auch nach Ultraviolett hin eine beträchtliche Zunahme, doch gleichzeitig eine gleich starke oder größere nach Blau. Die Durchlässigkeit des Quarzspiegels ist nach Ultraviolett scharf begrenzt und wenig beeinflußt selbst von starken Verlängerungen .der Belichtungszeit. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik. u. Photochemie **19**. 57—68. Oktober. [6/5.] 1919. Charlottenburg, Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Byk.

W. W. Coblentz, *Gegenwärtiger Stand der Strahlungskonstanten.* Kurze Besprechung der Frage betr. Gesamtstrahlung u. Spektralstrahlung eines sog. schwarzen Körpers bei gleichmäßigem Erhitzen, mit Berücksichtigung neuerer Arbeiten des Vfs. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1283—84. August 1919.) Ditz.

Robert Scheuermann, *Über die Gestalt und die Auflösung des fallenden Flüssigkeitsstrahles.* (*Bearbeitung der Gießener Dissertation.*) Die Gleichung der unter Berücksichtigung der Schwerkraft abgeleiteten Meridiankurve des Strahles wird entwickelt, ebenso die Gleichung für die Strahlform unter Berücksichtigung der Schwerkraft und der Oberflächenspannung. Im experimentellen Teil wird die Strahlform gemessen und mit der Theorie verglichen. Auf die Auflösung des Strahles in Tropfen wird unter Berücksichtigung der Capillarwellen auf Fl.-Strahlen eingegangen. (Ann. der Physik [4] **60**. 233—59.) Byk.

Fr. Hoffmann und **W. Meissner**, *Über die relative Helligkeit schwarzer Strahlung beim Gold- und beim Palladiumschmelzpunkt.* Eine möglichst genaue Neubest. der relativen Helligkeit der Hohlraumstrahlung beim Au- u. Pd-Schmelzpunkt erschien wünschenswert, weil an zwei von den Vff. als chemisch rein bezogenen Pd-Sorten ein Unterschied von fast 10° im F. beobachtet wurde, u. weil deshalb nur Messungen miteinander vergleichbar sind, die an Material von nachweislich gleichem F. angestellt worden sind. Außerdem sollte festgestellt werden, ob die strahlungstheoretische, unabhängig vom Gasthermometer festgelegte Temp.-Skala beim Pd-Schmelzpunkt mit der gasthermometrischen Temp.-Skala nach Day u. Sosman (High Themperature Gas Thermometry Cbrnegie Institution of Washington 1911) übereinstimmt. Zu den Bestst. der relativen Helligkeit benutzten Vff. zwei Methoden. Bei der ersten wurde ein Hohlraumstrahler nach Lummer-Kurlbaumschem Prinzip verwendet, dessen Unterteilung durch herausnehmbare Trommeleinsätze erfolgte, so daß der hinterste Hohlraumkörper, dessen strahlende Öffnung bei der optischen Beobachtung anvisiert wurde, herausgenommen, mit verschiedenen größeren Öffnungen versehen und sowohl im geschwärzten wie im ungeschwärzten

Zustande benutzt werden konnte. Durch die strahlende Öffnung wurde bei der optischen Beobachtung ein Le Chateliersches Thermoelement mit zwischengeschmolzenem Schmelzdraht eingeführt und der Moment des Schmelzens mit einem zweiten von hinten eingeführtem Thermoelement beobachtet. Bei der zweiten Methode wurde ein Hohlraumkörper mit kleiner strahlender Öffnung und einem sich konisch erweiternden Ansatz in einen mit dem Schmelzmetall gefüllten Tiegel eingetaucht, der sich in einem elektrisch geheizten Pt-Folieofen befand. Der F. des Metalles wurde mit einem dicht neben dem Hohlkörper eingetauchten Thermoelement gemessen. Bei der zweiten Methode ist eine viel größere Gewähr dafür vorhanden, daß sich die ganze Wandung des Hohlraumkörpers auf konstanter Temp. befindet. Die nach beiden Methoden gefundenen mittleren Werte sind in so guter Übereinstimmung, daß man berechtigt ist, den nach der ersten Methode bestimmten Wert als wesentlich bestätigt durch den nach der zweiten vollkommneren Methode bestimmten anzusehen. Vff. beschreiben im einzelnen die photometrische Einrichtung, die benutzten Hohlraumstrahler nach dem Lummer-Kurlbaumschen Prinzip u. die Eichung derselben, die Hohlraumstrahler im schmelzenden Metall und die zugehörigen Schmelzpunktbestst. Die verschiedenen benutzten Au-Proben zeigten bis auf weniger als 1° übereinstimmende FF. Er stimmte auch überein mit dem F. des nach der Äthermethode gereinigten Au (Mylius, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **70**. 203; C. **1911**. I. 1609). Beim Pd traten zunächst F.-Differenzen bis zu 10° auf. Drei Sorten des Metalles konnten als hinreichend miteinander übereinstimmend angesehen werden und auch mit einer Probe des von Sosman und Day zu ihren Unterss. verwendeten Metalls, das Day zur Verfügung gestellt hatte. Um das benutzte Pd noch nach einer anderen Richtung hin zu charakterisieren, wurde seine Thermokraft bestimmt, die es bei 100 u. 1000° und beim Au-F. gegen sehr reinen Pt-Draht zeigt. Eine Schmelzpunktserhöhung von etwa 9,5° entspricht einer Erniedrigung der Thermokraft gegen Pt um über die Hälfte des ganzen Betrages, die Best. der Thermokraft ist also ein vorzügliches Kriterium der Reinheit des Pd-Drahtes. Für die Beobachtung des *Cu*-F., der ebenfalls in die Unters. einbezogen wurde, wurde reines Elektrolytkupfer von Kahlbaum verwendet. Die eigentlichen Messungen umfassen folgende Beobachtungsreihen: die Best. der relativen Helligkeit der schwarzen Strahlung beim Au- und Pd-F., bei beiden unter Verwendung eines Hohlraumstrahlers nach Lummer-Kurlbaumschem Prinzip, die Best. der relativen Helligkeit beim Au- und Cu-F. unter Verwendung eines in das fl. Metall tauchenden Hohlraumstrahlers bei letzterem und eines Lummer-Kurlbaumschen Strahlers oder eines eintauchenden Hohlraumstrahlers beim ersteren; die Best. der relativen Helligkeit beim Au- und Pd-F. unter Verwendung eines eintauchenden Hohlraumstrahlers beim letzteren u. eines Lummer-Kurlbaumschen Strahlers oder eines eintauchenden Hohlraumstrahlers beim ersteren. Für die relative Helligkeit beim Au- und Pd-F. ergab sich der Wert 81,5 bei der Wellenlänge 0,6563 μ. Setzt man als wahrscheinlichsten Wert für die Strahlungskonstante c = 14300 an und für den Au-F. 1063°, so ergibt sich für den Pd-F. 1557°. Der Wert ist um 8° höher als der von Day u. Sosman auf gasthermometrischem Wege gefundene. Worauf diese Differenz zurückzuführen ist, konnte nicht aufgeklärt werden, zumal sie auch bei Benutzung des von Day und Sosman selbst verwendeten Materials bestehen bleibt. (Ann. der Physik [4] **60**. 201—32. 20/10. [30/5.] 1919. Charlottenburg, Physik.-techn. Reichsanstalt.) Byk.

Gabriele Rabel, *Farbeantagonismus oder die chemische und elektrische Polarität des Spektrums.* Vf. belegt aus der Literatur die spezifische Wrkg. der beiden Enden des Spektrums besonders auf physiologischem Gebiet. Bei farbiger Belichtung von Algen tritt nicht, wie von anderer Seite behauptet wurde, die Ausbildung der Komplementärfarbe, sondern der belichtenden Farbe selbst an den Algen ein. Es

werden einige Verss. mit der gefärbten, positiven geschichteten Säule angegeben, die eine Art Emissionstheorie des Lichtes stützen sollen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 69—128. Okt. 1919.) Byk.

R. H. Weber, *Über Gay-Lussac- und Boyle-Temperaturen.* (Vgl. Schames, (Ann. der Physik [4] **57**. 321; C. **1919**. I. 333.) Wenn sich zwei der von Schames angegebenen charakteristischen Kurven in einem Punkte schneiden, muß es auch die dritte tun. Ein solcher Schnitt wäre aber, wie Vf. zeigt, nur beim absoluten Nullpunkt möglich, was wieder anderen Annahmen von Schames zuwiderläuft. (Ann. der Physik [4] **60**. 291—96. 20/10. [1/8.] 1919. Rostock.) Byk.

B. Anorganische Chemie.

Eduard Maurer, *Berechnungen zum Ammoniakgasgleichgewicht.* Zwischen den Verss. von Haber u. van Oordt (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **43**. 111. **44**. 341; C. **1905**. I. 495. 1300), sowie Haber und Le Rossignol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2144; C. **1907**. II. 14; Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 181; C. **1908**. I. 1760) einerseits, den nach dem Nernstschen Wärmesatz (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1906**. 1; C. **1906**. II. 397) berechneten Werten u. den Verss. von Jost (Nernst und Jost, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 521; C. **1907**. II. 1386; Jost, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **57**. 414; C. **1908**. I. 1601; Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 373; C. **1908**. II. 484) andererseits schien eine starke Divergenz zu bestehen. Vf. ergänzt die von Nernst (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 96; C. **1910**. I. 896) gegebene Neuberechnung des Ammoniakgasgleichgewichts nach dessen Wärmesatz bei Atmosphärendruck durch eine vergleichende Durchrechnung der Verss. von Jost, sowie Haber u. Le Rossignol. Dabei ergibt sich, daß die Haberschen NH_3-Gehalte in ihrer Größenordnung von den Jostschen völlig bestätigt werden, und daß in den von Jost erhaltenen Zahlen auch schon alles enthalten war, um die technische Synthese des NH_3 wissenschaftlich begründet erscheinen zu lassen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 273—302. 24/10. [1/5.] 1919. Aachen.) Groschuff.

J. J. van Laar, *Kleine Mitteilungen. I. Über das sogenannte Avogadrosche Normalvolumen v_a und über das Atomgewicht von Wasserstoff, Helium und Argon.* v_a ist das Volumen eines idealen Gases pro Mol bei 0° und 1 Atmosphäre Druck. Durch Diskussion der vorliegenden Experimentaldaten wird Vf. zu 22415 ccm als dem genauesten Wert von v_a geführt. Im Anschluß daran werden die Atomgewichte von Wasserstoff zu 1,00770, Helium 4,000 und Argon 39,95 berechnet. Die Gaskonstante R wird $83{,}165 \cdot 10^6$ Erg/Grad oder 1,988 cal/Grad. (Chemisch Weekblad **16**. 1243—50. 27/9. [Juli] 1919. La Tour près Vevey.) Byk.

K. Siebel, *Über die Änderung der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit einer Kalium-Natrium-Legierung beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **45**. 839; C. **1915**. I. 115.) Der Zweck der Unters. ist, die früheren Ergebnisse an einer K-Na-Legierung nochmals nachzuprüfen und durch eine an dem gleichen Metallmaterial vorgenommene Unters. der elektrischen Leitfähigkeit die hierbei zu erwartende sprunghafte Änderung bei Wechsel des Aggregatzustandes zu der Thermokraft in Vergleich zu setzen. Benutzt wurde eine K-Na-Legierung im atomaren Verhältnis 39 : 23 vom F. 4,5° und einer D. von 0,8905 beim F. Die Legierung wird derartig hergestellt, daß die gut von anhaftendem Petroleum gereinigten, genau abgewogenen Stücke K u. Na schnell in den einen Kolben gebracht wurden, der evakuiert u. zugeschmolzen wurde. Durch langsames Erwärmen wurden die Komponenten zusammengeschmolzen; durch Überfließenlassen der abgekühlten Legierung in einen an den ersten angeblasenen Kolben wurde das Metall von den Schlacken gereinigt. Es war schwer, eine Legierung von genau vorgeschriebener Zus. herzustellen, da das nicht mehr von Petroleum geschützte Metall einige Zeit in Berührung mit der Luft stand, wobei besonders K

angegriffen wurde. Man tut daher gut, von vornherein etwas mehr K zu nehmen. Aus den dargestellten Legierungen wurden die von der richtigen Zus. mit Hilfe ihres F. ausgesucht. Von —40 bis —10° verläuft die Thermospannungskurve fast völlig geradlinig. Bei —10° beginnt sie flacher zu werden. Bei —3° tritt die Schmelzgebietsfigur mit drei scharfen Knicken auf. Am F. selbst tritt ein ziemlich plötzlicher Abfall auf, der aber wohl noch als ein Teil der Schmelzgebietsfigur zu betrachten ist. Nach Überwindung dieser Unstetigkeiten geht die Kurve ungefähr wieder in die alte Richtung über u. hat von +18° ab wieder geradlinigen Verlauf. Auch bei der benutzten K-Na-Legierung besteht eine vom fl. zum festen Teile gerichtete Thermokraft. Der elektrische Widerstand der Legierung wurde von —60° an gemessen. Bis etwa —20° ist der Widerstand eine lineare Temperaturfunktion mit einem Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0{,}0097$ zwischen —60 und —20°. Bei —20° beginnt dann eine langsame Zunahme von α. Etwa bei —10° tritt beim Widerstand eine analoge Schmelzfigur auf wie bei der Thermospannung, die sich bis +2° erstreckt. Dann wird α schnell sehr groß, so daß zwischen +6 u. +8° ein fast senkrechter Anstieg der Widerstandskurve entsteht. Dann biegt die Kurve fast rechtwinklig um u. verläuft von +18° an wieder linear mit einem $\alpha = 0{,}0015$ zwischen +20 und +40° für das fl. Metall. Es lassen sich bei Beobachtung des elektrischen Widerstandes die analogen Erscheinungen beobachten wie bei der Thermospannung. Es zeigt sich ein unstetiges Schwanken von α zwischen kleinen und großen Werten in unmittelbarer Umgebung des F. Ebenso wie bei der Thermospannung kommt diese Erscheinung wohl auf Rechnung der Schmelzwärme und der dadurch bewirkten Ungenauigkeit der Temp.-Messung. Es zeigt sich ferner eine bedeutende Verschiebung des einen Astes der Widerstandskurve, sowie eine unstetige Änderung des Temp.-Koeffizienten des Widerstandes beim F., nämlich um 0,0082. Um die beschriebenen Erscheinungen theoretisch zu deuten, hat man im Sinn der elektronentheoretischen Ableitung des Ausdruckes für die Thermokraft zwischen zwei Metallen anzunehmen, daß diese allein durch die verschiedenen Elektronendichten in den beiden Metallen bedingt ist. Will man speziell die thermoelektrischen Erscheinungen beim Schmelzen eines Metalles untersuchen, so braucht man nur die Annahme einzuführen, daß in einem gegebenen Metalle die von der M.-Einheit getragene Elektronenzahl oder auch die Elektronendichte direkt der augenblicklichen D. des Metalles proportional ist. (Ann. der Physik [4] **60**. 260—78. 20/10. [4/7.] 1919. Kiel. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

C. Paal und **Hermann Steyer**, *Zur Kenntnis der Amalgame. I.* (II. Mitteilung: Kolloid-Ztschr. **25**. 21; C. **1919**. III. 749.)[1]) *Über kolloide Goldamalgame.* Die Ursache der spezifischen *Passivität des Pd-Hydrosols* bei Einw. von *Hg* oder *HgO* fanden Paal und Hartmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 711; C. **1918**. II. 332) in seiner Fähigkeit, Hg wie HgO kolloid zu lösen. Da der Übergang des Hg in das Pd-Hydrosol auch in einer H-Atmosphäre stattfindet, so kann das Metall nur in elementarem Zustande in das Hydrosol übergehen. Daß diese *Peptisation des Hg* nicht durch das Schutzkolloid, das protalbinsaure Na, bewirkt wird, wurde l. c. nachgewiesen. Es war aber möglich, daß zwar nicht das Schutzkolloid, wohl aber die durch die organ. Komponente stabilisierten anorganischen Kolloide ganz allgemein die Eigenschaft besitzen konnten, Hg zu „peptisieren". Vff. haben metallisches Hg mit dem von Paal und Leuze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1545; C. **1906**. II. 97) beschriebenen *Kupferhydroxydhydrosol* längere Zeit geschüttelt. Der Versuch verlief negativ; in Hydrosol war Hg nicht nachweisbar. Die Peptisation des Hg, durch das protalbinsaures Na enthaltende Pd-Hydrosol ist also auf eine spezifische Wrkg. des elementaren Pd zurückzuführen. Es handelt sich wohl

[1]) Referat der 2. Mitteilung wurde versehentlich vor der 1. Mitteilung veröffentlicht.

um eine Amalgamation, um eine B. von Palladiumamalgamhydrosol. Vff. haben *Au*, *Cu* und *Ag* in Form der durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Na geschützten Hydrosole teils mit metallischem Hg, teils mit Hg-Hydrosol in Berührung gebracht. Es gelang nachzuweisen, daß hierbei tatsächlich u. mit großer Leichtigkeit die kolloiden Amalgame der 3 Metalle entstehen. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß auch bei der Berührung von Pd-Hydrosol mit Hg *kolloides Pd-Amalgam* sich bildet, die fortschreitende Amalgamierung daher das Passivwerden des Pd gegen H verursacht, und daß demnach ein hinreichend amalgamiertes Pd-Hydrosol H nicht mehr adsorbieren und aktivieren kann.

Darst. der kolloiden Goldamalgame. Die nach dem Paalschen Verf. dargestellten Ag- und Au-Hydrosole wurden längere Zeit mit Hg in Berührung gebracht. Bei diesen mit kleinen Mengen angestellten Verss. konnte ein Übergang der Kolloide in das Hg nicht sicher festgestellt werden. Offenbar waren die Mengen und die Versuchsdauer ungenügend, denn es werden nur relativ kleine Mengen an Au dem Hydrosol durch das Hg entzogen, während dies reichlich vom Goldsol aufgenommen wird, ein Vorgang, der noch nicht bekannt war. Der Nachw., daß es sich bei der Aufnahme des Hg vom Goldhydrosol tatsächlich um eine Vereinigung der beiden Elemente in kolloidem Zustand zu Goldamalgamteilchen handelt, wurde in folgender Weise erbracht. Werden die nach Paal u. Gerum dargestellten Goldhydrosole, die protalbinsaures oder lysalbinsaures Na als Schutzkolloid enthalten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 813; C. **1908**. I. 1525), mit überschüssigem Hg in einem H enthaltenden Schüttelgefäß längere Zeit geschüttelt, so nehmen sie ebenso wie die Pd-Hydrosole das Hg in kolloider Form auf, dessen Menge nach 3—4 Tagen 15—20% vom Gewicht des im Sol vorhandenen Goldes beträgt. Andererseits geht etwas Au in das metallische Hg über. Da weder Lsgg. der organ. Schutzkolloide für sich, noch anorganische diese Schutzkolloide enthaltenden, nichtmetallischen Hydrosole, wie das Kupferhydroxydhydrosol, Hg zu peptisieren vermögen, so muß es sich wie beim Pd auch beim Übergang des Hg in das Goldhydrosol um eine spezifische Wrkg. des elementaren Au handeln. Ein Beweis dafür, daß der Übergang des Hg in das Goldsol unter B. von Amalgamhydrosol vor sich geht, ergab sich aus dem Verhalten der beiden Komponenten in Ruhelage. In diese konnte nämlich der Übergang des Hg nur durch Diffusion in das kolloide Au unter Amalgambildung zustande kommen. Vff. fanden, daß unter diesen Bedingungen bei langer Einw. das Goldhydrosol in ein Hg-reiches Amalgamhydrosol überging, wobei es 80% vom Gewicht des in Sol vorhandenen Au an Hg aufnahm.

Das erhaltene Amalgamsol ließ sich wie die Paalschen reinen Goldsole in fester kolloidl. Form überführen und enthielt nun 50% Au, 40% Hg u. nur 10% Schutzkolloid, während vom überschüssigen Hg nur wenig Au aus dem Hydrosol aufgenommen worden war. Die große Beständigkeit dieser Amalgamhydrosole berechtigte zu der Erwartung, daß sich auch unter Anwendung des Paalschen Verf. Goldamalgamhydrosol mit beliebigem, im voraus bestimmbarem Au- und Hg-Gehalt darstellen lassen würden, und zwar sowohl durch Vermischen von protalbinsaures oder lysalbinsaures Na enthaltenden Goldhydrosolen mit Hg-Hydrosolen, als auch in der Weise, daß man die Lsg. des Schutzkolloids mit einer Mischung von Goldchlorid u. $HgCl_2$ versetzte u. in alkal. Lsg. mit einem geeigneten Reduktionsmittel behandelte. Es gelingt tatsächlich, nach beiden Methoden die Amalgamsole zu gewinnen und sie auch in die festen kolloidl. Präparate überzuführen. Sie waren von verschiedener Beständigkeit: Kolloides Hg ist unter Verwendung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Na als Schutzkolloid sowohl als Hydrosol, als auch in fester Form von Amberger (Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **8**. 88; C. **1911**. I. 1041) dargestellt worden; die Präparate zeigten die Eigenschaft, daß sie im

Hydrosolzustand relativ unbeständig waren und schon bei der zwecks Reinigung vorgenommenen Dialyse ausflockten, während sich die durch Fällung mit Essigsäure gewonnenen Adhäsionsverbb. des kolloiden Hg mit freier Protalbinsäure oder Lysalbinsäure auch in trocknem Zustande haltbar u. in alkalihaltigem W. kolloidl. erwiesen. Auf Grund der geringen Stabilität der Hg-Hydrosole im Gegensatz zu den sehr beständigen Goldsolen ließ sich erwarten, daß z. B. beim Vermischen von Au- und Hg-Sol, falls hierbei keine Amalgambildung stattfand, nur das Hg ausflocken u. dieses höchstens geringe Mengen Au adsorbiert enthalten würde. Diese Voraussetzung war nur dann zulässig, wenn gezeigt werden konnte, daß aus Gemischen von Hg-Hydrosol mit nicht amalgamierbaren anorganischen Hydrosolen diese nicht vom ausflockenden Hg in größerer Menge durch Adsorption mitgerissen werden. Lysalbinsaures Na enthaltendes Kupferhydroxydhydrosol wurde mit Hg-Hydrosol versetzt. Das Gemisch wurde durch überschüssiges Hydrazin in ein Gemisch von Kupferoxydulhydrosol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2195; C. **1914**. II. 692) u. Hg-Hydrosol übergeführt, aus dem nach längerem Stehen ein Teil des Hg ausflockte, in welchem sich jedoch keine Spur von adsorbiertem Cu_2O nachweisen ließ. Das ausflockende Hg zeigt somit kein Adsorptionsvermögen für nicht amalgamierbare anorganische Kolloide.

Als Goldhydrosol mit frisch bereitetem Hg-Hydrosol gemischt wurde, trat, je nach den Versuchsbedingungen, partielle Ausflockung oder die B. nicht sedimentierender, beständiger Hydrosole ein. Letztere Eigenschaft ist mit der Ggw. freien, leicht ausflockbaren Hg-Hydrosols nicht vereinbar. Aber auch die Zus. der ausgeflockten Ndd. weist auf Amalgambildung hin. Sie enthielten nämlich Hg u. Au in demselben Mischungsverhältnis, in welchem die beiden Hydrosole zusammengebracht wurden. Auch die nach dem zweiten Verf. hergestellten Hydrosole waren teils während der Dialyse völlig beständig, teils trat geringe Ausflockung ein. — Ein solches Hydrosol wurde einschließlich des Sediments in 4 Fraktionen zerlegt, und darin der Au- und Hg-Gehalt bestimmt. In allen 4 Fraktionen war das Mischungsverhältnis der Metalle dasselbe, in welchem sie bei der Darst. des Hydrosols verwendet worden waren. — Der Versuchsteil kann in einem kurzen Referat nicht wiedergegeben werden. (Kolloid-Ztschr. **23**. 145—58. 1/11. 1918. Univ. Leipzig.) Schönfeld.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Über einen Skapolithen von edelsteinartiger Ausbildung in den Pegmatiten Madagaskars.* Zu den verschiedenen, früher vom Vf. beschriebenen Mineralien, die sich im Gegensatz zu allen anderen bekannten VV. auf Madagaskar in so außergewöhnlicher Reinheit finden, daß sie wasserklar und bei genügender Härte als Edelstein verwendbar sind, kommt ein gelber Skapolith hinzu, der in derselben Weise ausgezeichnet ist. V. in einem K-haltigen, auf Beryll ausgebeuteten Pegmatit östlich von Akazobé bei Tsarasaotra am rechten Ufer des Tsibohaina. Er bildet schwach pleochroitische, nach der Vertikalachse gestreckte quadratische Prismen bis zu Längen von mehreren Zentimetern. D. 2,67. Härte 6,5. Die optischen Eigenschaften werden angegeben. Das Mineral schmilzt leicht vor dem Lötrohr, indem es sich aufbläht und die Flamme gelb färbt. Von HCl wird es kaum angegriffen. Es gehört zur Familie der Mizzonite (Wernerite), enthält kein SO_3, dagegen 2,5—2,7% CO_2 (vgl. Borgström, Ztschr. f. Krystallogr. **54**. 238; C. **1915**. I. 455; Brauns, N. Jahrb. f. Mineral. Beil. Bd. **39**. 79; C. **1915**. I. 62), die beim Auflösen in HF unter Aufbrausen entbunden wird. Außergewöhnlich ist der Gehalt an 0,37% F (neben 1,59% Cl), an 0,09% SrO, das zuerst spektroskopisch durch **A. de Gramont** aufgefunden worden ist, und an Fe (0,9% FeO; 0,11% Fe_2O_3). Das Mineral verwittert, wie die ebenfalls wasserklaren, im Kaolin

der Pegmatite Madagaskars gefundenen Berylle, Spondumen (triphane), Danburite Hambergite, vollkommen zu einem sehr reinen Al-Silicat, ohne Zwischenstadien der Zers. zu durchlaufen. In geschliffenem Zustande hat der Stein große Ähnlichkeit mit manchen Beryllen, mit denen auch seine physikalischen Eigenschaften in gewisser Übereinstimmung stehen. Seine Dichte ist nahe gleich der niedrigsten bei Beryllen beobachteten, sein größter Brechungsindex fast gleich dem der leichtesten Berylle, die Doppelbrechung dagegen ist mehr als doppelt so groß, wie bei den Beryllen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 261—64. 11/8. 1919.) Bister.

W. Rogers Wade und **Alfred Wandtke**, *Die geologischen Verhältnisse und die bergmännischen Methoden auf der Pilaresgrube.* Die Pilaresgrube der Moctezuma Copper Co. befindet sich bei Low Pilares de Necozari, Sonora, Mexiko, 11 km östlich von der Stadt Nacozari de Garcia. Es werden zunächst die geologischen Verhältnisse des Gebietes, die Struktur u. die Klassifikation der Erzkörper u. hierauf die im dortigen Grubenbetrieb in Anwendung stehenden Methoden besprochen. Das hauptsächlichste Mineral im Erzlager bildet *Kupferkies.* (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1143—69. August 1919.) Ditz.

C. D. Dolman, *Die Geologie des Magnesits, die aus demselben hergestellten Produkte und ihre Anwendung.* Es wird gegenwärtig praktisch die gesamte Menge des verwendeten Magnesits im Inland erzeugt. Das Rohmaterial soll nicht mehr als 3,5% SiO_2 und 2% CaO enthalten, das totgebrannte Prod. nicht mehr als 7% SiO_2, 4% CaO und 8% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Von den amerikanischen VV. sind die bedeutendsten die Lager in Californien und in Stevens County Washington. Der californische Magnesit ist ähnlich dem griechischen, die Washingtonlager ähnlich dem österreichischen. In einer Tabelle werden die Analysen verschiedener VV. von Magnesit mitgeteilt, anschließend daran kurz die Geologie der amerikanischen Magnesitlager u. die Verwendung des in der Stahlindustrie, in sonstigen metallurgischen Betrieben, zur Herst. von Magnesitziegeln, für den Bau von Öfen, zur Darstellung von Sorelzement, für die Gewinnung von Mg und Mg-Verbb. usw. besprochen. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1193—1202. Aug. 1919.) Ditz.

W. F. Boericke und **T. H. Garnett**, *Der Wisconsinzinkdistrikt.* Vff. besprechen die geschichtliche Entw. des Distriktes, die Produktionsverhältnisse in den letzten Jahren, die Geologie, Struktur, Ausdehnung, Mächtigkeit der Lager, die verfügbaren Erzreserven u. die Entstehung der Erze, ferner die in Anwendung stehenden bergmännischen und Aufbereitungsmethoden. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1213—35. August 1919.) Ditz.

P. Russo, *Das phosphathaltige Eocän von Oued Zem (westliches Marokko).* Paläontologische Altersbestimmung einer phosphathaltigen Kalksteinschicht mit Feuersteinknollen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 190—91. 28/7. [21/7.*] 1919.) Bister.

A. Lacroix und **Tilho**, *Die Vulkane Tibestis.* Charakteristisch für die mächtige vulkanische Formation, welche horizontalen Sandsteinen und alten geschichteten Eruptivgesteinen auflagert, sind ungeheure Calderen, deren bedeutendste, die von Koussi, eingehend beschrieben wird. Im südwestlichen Teile derselben befindet sich in einem Abgrunde von unregelmäßiger Form ein blendend weißes Natronfeld (natürliches *Natriumbicarbonat*), namens Era Kohor, von mehr als 60 ha Ausdehnung. Das Lager ist nahe dem Rande mehr als 1 m mächtig. Das Salz spaltet sich in großen Platten von faserig lamellarischer Struktur. Die Entstehung des Vulkans wird durch folgende Vorgänge gekennzeichnet: 1. Erguß mächtiger Basaltströme auf die Sandstein. 2. Intrusion von Syeniten. 3. Abwechselnde Ergüsse und Auswürfe von Trachyten bei den großen Ausbrüchen, deren letztem die Caldera ihre Entstehung verdankt 4. Auswurf basaltischer Bomben ohne Lavaerguß. 5. Entstehung eines Sees auf dem Grunde der Caldera. 6. Austrocknung des Sees und Entstehung des Natronfeldes unter dem Einfluß des Wüstenklimas.

Bemerkenswert ist, daß an einer gewissen Stelle reichlich ausgeworfene Blöcke eines Syenits mit Amphibol gefunden werden. — Die übrigen Vulkane Tibestis sind weniger gut bekannt (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1237—40. 23/6. [16/6.*] 1919.) BISTER.

D. Organische Chemie.

A. L. Bernoulli und **W. Wege**, *Reaktionskinetische Studien an substituierten Malonsäuren.* Analog dem Zerfall der Malonsäure in CO_2 und Essigsäure zersetzen sich die substituierten Malonsäuren in CO_2 und substituierte Essigsäuren. Dieser Zerfall vollzieht sich nicht nur beim Schmelzen, sondern auch in Lösungsmitteln beim Erhitzen. In Übereinstimmung mit J. LINDNERS Messungen bei 100° in Eg. (Monatshefte f. Chemie **28**. 1041; C. **1907**. II. 1903) wurde die Umwandlung von Malonsäure in Essigsäure in wss. Lsg. für das Temperaturintervall 75—110° als streng monomolekulare Rk. gefunden. Während LINDNER den fortschreitenden Zerfall durch Wägung des bei der Rk. sich entwickelnden CO_2 bestimmt, messen Vff. durch Titration mit Barytwasser die Abnahme des Säuretiters der unter Rückfluß gekochten wss. Lsg. Der Zerfall ist beendet, wenn die zweibasische Malonsäure in die einbasische Essigsäure übergegangen ist, d. h., wenn nur noch die Hälfte der Anzahl Kubikzentimeter Barytwasser zur Neutralisation verbraucht wird, die vor dem Kochen der Lsg. zur Titration nötig waren. Durch graphische Extrapolation wurde als untere Grenze meßbaren Zerfalls die Temp. von 66° gefunden. Nach dem gleichen Verf. wurde bei 100° die Zerfallsgeschwindigkeit der *Methyl-*, *Äthyl-*, *Allyl-*, *Benzyl-*, *Phenyl-*, *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Methyläthyl-*, *Diallyl- und Dipropylmalonsäure* bestimmt. Mit Ausnahme der Diäthyl- u. Dipropylmalonsäure, bei deren Unters. sich Schwierigkeiten beim Titrieren ergaben, ließ sich für alle der monomolekulare Zerfall einwandfrei erweisen. Für die *monosubstituierten Säuren* konnte dieselbe hohe Meßgenauigkeit wie für die Malonsäure erreicht werden. Durch die Anwesenheit von Alkylgruppen in der Methylengruppe der Malonsäure wird die Zerfallsgeschwindigkeit stark herabgesetzt, während Substituenten mit einer oder mehreren Doppelbindungen den Zerfall beschleunigen. Äthylmalonsäure zerfällt langsamer als Methylmalonsäure. Die beschleunigte Wrkg. der Doppelbindungen steigert sich mit der Anzahl und ebenso mit wachsender Annäherung an die Methylengruppe der Malonsäure (Phenyl $>$ Benzyl). Phenylmalonsäure ist bei 100° in wss. Lsg. vollkommen unbeständig, ihre extrem hohe Zerfallsgeschwindigkeit konnte als 150-mal höher als die der Malonsäure festgestellt werden. Die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten *disubstituierter Malonsäuren* sind erheblich kleiner, als die vergleichbaren monosubstituierten; selbst Diallylmalonsäure zerfällt langsamer als Allylmalonsäure, trotz der beiden Doppelbindungen. Auch ungleichartige Substituenten wirken stark verzögernd, denn Methyläthylmalonsäure ist noch viel stabiler, als Methyl- u. Äthylmalonsäure.

Durch graphische Darst. ergibt sich ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen der thermischen Stabilität, gemessen an der Bildungswärme, und der kinetischen Stabilität, gemessen an der inversen Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch lückenlos nur für die monosubstituierten Malonsäuren. Die noch nicht bekannte spezifische Zerfallsgeschwindigkeit der Propylmalonsäure wurde durch graphische Extrapolation aus der bekannten Bildungswärme der Säure ermittelt. (Helv. chim. Acta **2**. 511—32. 18/8. 1919. Basel. Physik.-chem. Anstalt der Univ.) WEGE.

Fr. N. Schulz, *Über die Wirkung der Speichelasche auf Stärkelösung.* Bei Nachprüfung der BIEDERMANNschen Ergebnisse (vgl. Fermentforschung **3**. 70; folgendes Ref.) mit der Asche des eigenen Speichels stieß Vf. zunächst auf ähnliche Schwierigkeiten, wie WOHLGEMUTH und SALLINGER. Da diese Asche stark alkal. Rk. zeigte, BIEDERMANN aber von der zu seinen Verss. verwendeten neutrale oder

schwach saure angegeben hatte, andererseits die Abhängigkeit der diastatischen Vorgänge von der Rk. bekannt ist, wurde nun die Speichelasche durch HCl ganz schwach angesäuert. Nun wurde prompte Wrkg. erzielt, die durch Überschuß von HCl wieder aufgehoben wurde. Die Zeit der Wrkg. schwankte zwischen 20 Min. und mehreren (meist 4—6) Stdn. Das Optimum dürfte von der absol. Menge der Asche und einem bestimmten Aciditätsgrad abhängen. — Bei Einhaltung schwach saurer Rk. lieferte auch *Harnasche* stets positive Ergebnisse. (Fermentforschung 3. 72—74. 23/10. [23/8.] 1919.) SPIEGEL.

W. Biedermann, *Bemerkung zu Wohlgemuths und Sallingers Einwänden gegen meine Versuche über Autolyse der Stärke.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **95**. 256; Fermentforschung **2**. 458; C. **1919**. III. 601. 635). Die abweichenden Ergebnisse von WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. **94**. 213; C. **1919**. III. 280) u. SALLINGER (Fermentforschung **2**. 449; C. **1919**. III. 635) erklären sich aus verschiedener Rk. der Speichelasche in den einzelnen Fällen. Die vom Vf. zu seinen Verss. benutzten Aschen reagierten neutral oder ganz schwach sauer. Es hat sich jetzt herausgestellt, daß dies nicht immer, anscheinend nicht einmal in der Regel der Fall ist, und daß, wie nach dem, was über Beeinflussung der Amylasenwrkg. durch alkal. Rk. schon bekannt ist, zu erwarten war, die Hydrolyse der Stärke durch Speichelasche wesentlich von der Rk. (vgl. auch FR. N. SCHULZ, Fermentforschung **3**. 72; vorst. Ref.) abhängt. Diese Verhältnisse bedürfen noch genauer quantitativer Feststellung. (Fermentforschung **3**. 70—71. 23/10. [23/8.] 1919.) SPIEGEL.

Karl W. Rosenmund und **H. Dornsaft**, *Über Oxy- und Dioxyphenylserin und die Muttersubstanz des Adrenalins.* In seinen Arbeiten über *β-Oxy-α-aminosäuren* hat ERLENMEYER JUN. gezeigt (LIEBIGS Ann. **284**. 36), daß sich einige aromatische Aldehyde mit Glykokoll in alkal. Lsg. kondensieren unter B. von *Phenylserinen.* Die Zahl der Aldehyde, die in der angegebenen Weise reagieren, ist aber beschränkt (ERLENMEYER, LIEBIGS Ann. **337**. 222; C. **1905**. I. 241). Vff. fanden eine Methode, die es gestattet, insbesondere *Phenylserine von Phenolcharakter* darzustellen. Ihr Vers., an die durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Chloressigester entstehenden Phenyloxyacrylsäureester Ammoniak anzulagern u. so Oxyaminosäureester zu gewinnen, und ein weiterer Vers., Carboxäthylglycinester mit aromatischen Aldehyden derart zu kondensieren, daß am Stickstoff carboxäthylierte Oxyaminosäuren entstehen, war erfolglos. Ein dritter Weg endlich führte zum Ziel: *Kondensation von aromatischen Aldehyden in äth. Lsg. mit Glykokollester unter dem Einfluß metallischen Na.* Die Rk. verläuft in zwei Phasen: zuerst kondensiert sich der Aldehyd mit Glykokollester zu der Benzylidenverb.:

$$Ph\cdot CHO + H_2N\cdot CH_2\cdot COOR = Ph\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot COOR + H_2O;$$

dann tritt zwischen diesem u. einem zweiten Mol. Aldehyd Aldolkondensation ein:

$$Ph\cdot CHO + Ph\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot COOR = Ph\cdot CH(OH)-\underset{\displaystyle N:CH\cdot Ph}{\overset{}{C}}H\cdot COOR.$$

Hierbei wird die Estergruppe durch das bei der ersten Phase entstehende Alkali zum Teil verseift unter B. des Na-Salzes des *Benzylidenphenylserins.* Aus diesem wird durch Säure unter W.-Aufnahme und Abspaltung von Aldehyd die Oxyaminosäure in Freiheit gesetzt:

$$Ph\cdot CH(OH)\cdot CH(COOH)\cdot N:CH\cdot Ph + H_2O =$$
$$Ph\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot COOH + Ph\cdot CHO.$$

Bei Anwendung von aromatischen Oxyaldehyden entsteht häufig sehr wenig Natriumsalz; die Hauptmenge des Reaktionsprod. bleibt als Ester in Ä. gel. In diesem Falle bewirkt man die Verseifung der Benzylidenimidgruppe am besten durch alkoh. HCl.

Der Vorzug der genannten Methode vor der ERLENMEYERschen besteht darin,

daß man auch Oxyphenylserine darstellen kann. Allerdings müssen die Hydroxylgruppen der entsprechenden Oxyaldehyde vor der Salzbildung mit dem verwendeten Na geschützt werden; denn Phenolate reagieren nicht mit Glykokoll. Am geeignetsten zum Schutz des Phenolhydroxyls ist die Carboxalkylgruppe, da sie durch gelinde Behandlung mit schwachem Alkali sich wieder abspalten läßt, während Alkylreste unbrauchbar sind, da man hierbei zur Verseifung infolge der Beständigkeit der Phenoläther starke Salzsäure anwenden muß, die eine weitgehende Zers. der Seitenkette des Phenylserins hervorruft. Z. B. wird p-Methoxyphenylserin schon bei mäßigem Erwärmen mit starker Salzsäure verharzt. Zur Verseifung von *Dicarboxäthyldioxyphenylserin* muß man besonders verfahren. Man operiert hier am zweckmäßigsten mit einer Wasserstoffatmosphäre, da die Dioxysäure sich in alkal. Lsg. durch den Luftsauerstoff stark dunkel färbt und Zers. erleidet.

Nach der beschriebenen Methode wurden folgende Arylserine dargestellt: *Phenylserin*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, *p-Oxy- und p-Methoxyphenylserin*, *3,4-Dioxyphenylserin*, $(OH)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, und *Vanillylserin*, $(OH)^3(OCH_3)^4 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Von diesen Körpern hat besonders das *3,4-Dioxyphenylserin* wegen seiner nahen Beziehung zum *Adrenalin*, einem in den Nebennieren vorkommenden Stoffe, erhöhtes Interesse, da durch Abspaltung von CO_2, die bei den Aminosäuren des Eiweißes häufig beobachtet worden ist, aus jenem eine Base entsteht, die sich vom Adrenalin nur durch den Mindergehalt einer Methylgruppe am Stickstoff unterscheidet. Über die B. des Adrenalins im tierischen Körper herrschen bisher Zweifel. Verschiedene Gründe sprechen dafür, daß, wie man früher glaubte, diese Base nicht aus dem *Tyrosin* entsteht. Wahrscheinlich bildet sich das Adrenalin durch Kondensation von aromatischen Aldehyden, die beim Abbau von Aminosäuren resultieren, mit dem reichlich zur Verfügung stehenden Glykokoll. Nimmt man als Ausgangskörper für die Synthese des Adrenalins im tierischen Körper das *Dioxyphenylalanin*, $(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, an (vgl. Guggenheim, Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 276; C. **1914**. I. 681), so würde seine B. nach folgendem Schema verlaufen:

$$\underset{\text{Dioxyphenylalanin}}{(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{Dioxyphenylpropionsäure}}{(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Dioxyphenylessigsäure}}{(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{Dioxybenzoylameisensäure}}{(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot COOH} + CH_2(NH_2)COOH \xrightarrow{CO_2}$$

$$(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \xrightarrow{\text{Methylierung}}$$

$$\underset{\text{N-Methyldioxyphenylserin}}{(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH(OH)CH(NH \cdot CH_3) \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{Adrenalin}}{(OH)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot NH \cdot CH_3}.$$

Experimentelles. *p-Methoxyphenyloxyacrylsäureäthylester* (I.), aus 20 g Anisaldehyd und 18 g Chloressigester in äth. Lsg. und 4,9 g Na. Das Natriumsalz der Säure wird durch Säuren in p-Methoxyphenyloxyacrylsäure übergeführt. Sie ist nicht rein, da sie leicht CO_2 abspaltet und verharzt. Gleichzeitig entsteht in geringer Menge p-Methoxyphenylacetaldehyd. Oxim: glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 120°. Die äth. Lsg. enthält den p-Methoxyphenyloxyacrylsäureester; nach dem Verdunsten des Ä. destilliert ein Öl bei 187—191° (18 mm). — *Methylendioxyphenyloxyacrylsäureester* aus 5 g Piperonal und 4,1 g Chloressigester bei Ggw. von

I. $CH_3O \cdot C_6H_4\overset{O}{\widehat{CH—CH}} \cdot COOC_2H_5$ II. $CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot \overset{O}{\widehat{CH—CH}} \cdot CHO$

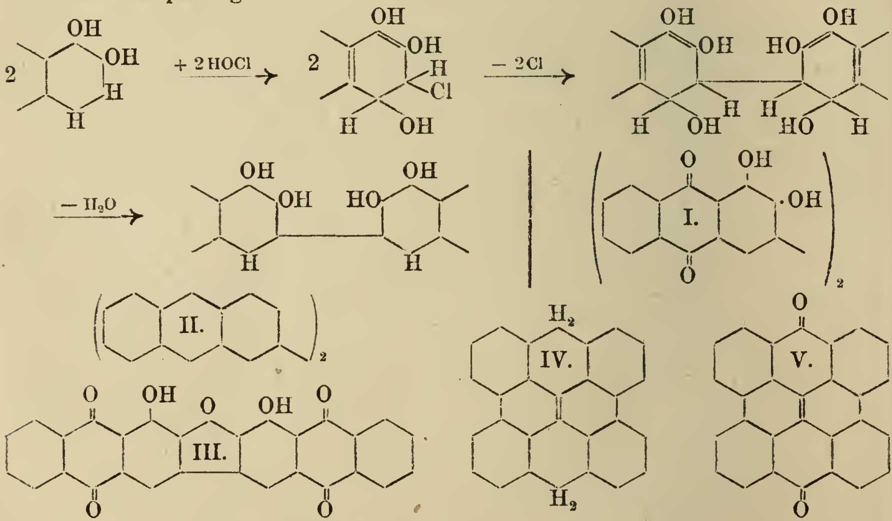
1 g Natrium. Fl., die bei 205—210° (17 mm) sd. u. als Beimischung eine bei 116 bis 117° schm. Verb. enthält, die nicht näher untersucht ist. Daneben entsteht das Natriumsalz der Säure. Aus diesem wird durch Hydroxylaminchlorhydrat die Piperonyloxyacrylsäure in Freiheit gesetzt, die in CO_2 und Homopiperonal (II.) zer-

fällt. Dieses bildet ein Oxim vom F. 119—120°. — Verb. $C_{10}H_9NO_4$ aus 10,5 g Carboxäthylglycinester u. 5,04 g Benzaldehyd in äth. Lsg. bei Ggw. von 1,5 g Na. Seidenglänzende Blättchen, l. in W. und A. F. 187—190° unter Bräunung u. Gasentw. Darstellungsweise und Analyse der Verb. weisen auf die Formel C_6H_5CH : C(COOH)·NH·COOH hin, es müßte also ein Derivat der bisher nicht bekannten Stickstoffcarbonsäure vorliegen. Ein Teil des Kondensationsprod. wird nicht verseift und bleibt als Ester, $C_6H_5CH : C(COOC_2H_5)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, in Ä. gel. Feine weiße Nadeln aus Methylalkohol, unl. in W., F. 106—107° unter Bräunung und Gasentw. — *Phenylserin*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot(NH_2)\cdot COOH$, aus 4 g Glykokollester und 8 g Benzaldehyd in äth. Lsg. bei Ggw. von 2 g Natrium. B. des Natriumsalzes des Benzylidenphenylserins, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(COONa)N : CH\cdot C_6H_5$, das in W. gel. u. mit Essigsäure verseift wird. Die freie Säure krystallisiert in schwach gelblich gefärbten Nädelchen. F. 192° unter Zers. und Hinterlassung eines gelben Rückstandes. ERLENMEYER gibt für sein synthetisches Phenylserin den F. 193 bis 194° an. — *p-Methoxyphenylserin*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, aus 9 g Glykokollester und 23,6 g Anisaldehyd in äth. Lsg. bei Ggw. von 4 g Natrium. Weiße, krystallwasserhaltige Nadeln, die nach dem Trocknen über P_2O_5 bei 185 bis 186° schm. Beim Erhitzen mit starken Säuren erleiden sie Zers. — 20,9 g Carboxäthyl-p-oxybenzaldehyd [aus Oxybenzaldehyd (F. 13°) u. chlorkohlensaurem Äthyl] und 5,5 g Glykokollester in äth. Lsg. bei Ggw. von Natrium geben den *Carboxäthyl-p-oxyphenylserinester*, der im Ä. gel. ist. Aus dieser Lsg. fällt alkoh. Salzsäure *Carboxäthyl-p-oxyphenylserinesterchlorhydrat*, $C_2H_5OOC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2\cdot HCl)COOC_2H_5$, als gelbes Öl, das aus seiner Lsg. in Essigäther in weißen, feinen Nädelchen krystallisiert. L. in W., wl. in A., Ä. und Essigäther; F. 181°. Aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats erhält man durch Einw. von NH_3 den freien Ester. Lange, prismatische Nadeln, ll. in A., wl. in Ä. und k. W., leichter in h. F. 124°. — *p-Oxyphenylserin*, $OH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, durch Verseifung des Chlorhydrats des Carboxäthyloxyphenylserinesters mit NaOH. Kleine Nadeln oder Blättchen aus W. Fast unl. in A. u. Ä., swl. in k., etwas leichter in h. W., l. in Säuren u. Alkalien. Mit MILLONs Reagens-Rotfärbung. Im Schmelzrohr bei 190° Gelbfärbung, bei 212° Braunfärbung, bei 217° völlige Zers. unter Gasentw. u. Dunkelfärbung. — *O^4-Carboxäthylvanillin*, $(C_2H_5OOC\cdot O)(CH_3O)C_6H_3\cdot CHO$, aus Vanillin u. chlorkohlensaurem Äthyl. Weißes Krystallmehl, wl. in k., ll. in h. A. F. 71°. Auf 195° erhitzt, spaltet die Verb. CO_2 ab unter B. des *O^3-Methyl-O^4-äthyläthers des Protocatechualdehyds*, $(C_2H_5O)^4(CH_3O)^3C_6H_3\cdot CHO$. *Vanillylserin*, $(OH)^4(OCH_3)^3C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, aus 39 g Carboxäthylvanillin u. 8,9 g Glykokollester in äth. Lsg. bei Ggw. von 2 Mol. Natrium. Feine, weiße Nädelchen, swl. in W. F. 195° unter Zers. — *O^3,O^4-Dicarboxäthylprotocatechualdehyd*, $(C_2H_5OOC\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$, aus Protocatechualdehyd und chlorkohlensaurem Äthyl. Schwere, hellgelbe Fl. Kp. 215—217° (13 mm). — *O^3,O^4-Dicarboxäthyldioxyphenylserinesterchlorhydrat*, $(C_2H_5OOC\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2\cdot HCl)\cdot COOC_2H_5$, aus carbäthoxyliertem Protocatechualdehyd (30 g) und Glykokollester (5,5 g) bei Ggw. von 2,5 g Natrium. Feine, zu Drusen vereinigte Nädelchen. Ll. in W. und h. A., unl. in Ä. und Essigäther. F. 151—152° unter lebhafter Gasentw., wahrscheinlich von der CO_2-Abspaltung der Carboxylgruppe herrührend. Nach Behandlung mit NaOH in einer Wasserstoffatmosphäre und HCl (CO_2-Entw.) bildet sich das *3,4-Dioxyphenylserin*. Fast unl. in A., wl. in W. F. 208—210° unter Zers. Gibt mit Eisenchlorid Brenzcatechinrk.

Aliphatische Aldehyde reagieren mit Glykokoll nicht unter B. von Oxyaminosäuren. Es kondensiert sich 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Glykokollester derart, daß der Aldehydsauerstoff mit den beiden Aminogruppen reagiert. Aus Propionaldehyd u. Glykokoll entsteht ein Körper der Konstitution $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot COOH)_2$

Krystallinische Nadeln, swl. in h. W., l. in Alkalien und Säuren, F. nicht festzustellen; bei 220° Gelbfärbung, gegen 250° Zers. unter Gasentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1734—49. 27/9. [6/6.] 1919. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) Wege.

R. Scholl, *Über die Einwirkung von Kaliumhypochlorit auf Alizarin in alkalischer Lösung.* Während Alizarin in alkal. Lsg. durch *Ferricyankalium* unter Aufspaltung des hydroxylierten Kernes zu *Oxynaphthochinonovinylglyoxylsäure* oxydiert wird (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1142; C. **1919**. I. 638), wirkt *Kaliumhypochlorit* ein unter B. eines Aufbauprod., eines Bianthrachinonylderivates. In KOH-Lsg. bildet sich zunächst ein in der k. Lauge unl. dunkelblaues Kaliumsalz, welches einer Säure von der Zus. $C_{28}H_{14}O_8$ entspricht. Sie gibt ein *Tetraacetylderivat* und liefert bei der Zinkstaubdest. im H_2-Vakuum den gleichen KW-stoff $C_{28}H_{18}$ wie das vergleichsweise destillierte *2,2'-Bianthrachinonyl*, nämlich 2,2'-Bianthryl (II.). Die Säure muß also ein *Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl* sein. Da durch schmelzendes Chlorzink ein Furanderivat entsteht, müssen die Hydroxylgruppen in den durch die Biphenylbindung verknüpften Kernen stehen. Die Säure ist demnach *3,4,3',4'-Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl* (I.), das Furanderivat *4,4'-Dioxy-2,2'-bianthrachinonylen-3,3'-oxyd* (III.). Daß die Biphenylbindung beim Tetraoxybianthrachinonyl sich nicht in 1,1'-Stellung befindet, wurde bewiesen durch die Zinkstaubdest. des *1,1'-Bianthrachinonyls.* Dabei entsteht kein Bianthryl, sondern *meso-Naphthodianthron*, das sich höchstwahrscheinlich aus dem unbekannten *Dihydro-meso-naphthobianthryl*, $C_{28}H_{16}$ (IV.), durch Oxydation an der Luft bildet. Die Oxydation des Alizarins zum Tetraoxybianthrachinonyl kann man sich folgendermaßen vorstellen: Anlagerung von unterchloriger Säure an die hydroxylierten Kerne, Vereinigung je zweier solcher Kerne durch Abgabe von Chlor an die alkal. Lauge u. schließlich Abspaltung von W.:

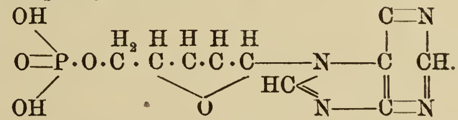


Experimenteller Teil unter Mitarbeit von **Emil Schwinger** und **Alb. Kabatschnik.** *3,4,3',4'-Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl* (I.) aus frisch hergestellter Kaliumhypochloritlsg. und Alizarin in KOH-Lsg. unter gutem Rühren oder durch Einleiten von Chlor in eine auf 15—20° gehaltene Lsg. von 50 g Alizarin in 1630 g 8%ig. Kalilauge. Zunächst B. des Kaliumsalzes des Tetraoxybianthrachinonyls, das durch verd. H_2SO_4 in die freie Säure zerlegt wird. Nach Reinigung und Umkrystallisierung aus Nitrobenzol glitzernde, dunkelgelbrote, mkr., rhombische oder sechsseitige, prismatische Tafeln. Wird zwischen 384 und 395° unter Gasentw.

dünnfl. In den gebräuchlichen, tiefsd. Mitteln fast unl., swl. in sd. Nitrobenzol. In k., konz. H_2SO_4 wl., in h. ll. mit roter Farbe. Tritt in zwei verschiedenen Formen auf, die wechselseitig ineinander verwandelt werden können. *Quartäres Natriumsalz*: dunkelblau, l. in A. mit reinblauer Farbe, in k., verd. KOH fast unl., in h. zll. mit tief reinblauer Farbe. *Kaliumsalz*, in k., verd. KOH fast unl., in h. swl. Durch viel W. werden diese Salze hydrolytisch gespalten. — *Tetraacetyltetraoxybianthrachinonyl*: gelbe Krystalle aus sd. Essigsäureanhydrid. F. 278—280°. — *2,2'-Bianthryl* (II.) aus Tetraoxybianthrachinonyl oder 2,2'-Bianthrachinonyl durch Zinkstaubdest. im H_2-Vakuum (bei gewöhnlichem Druck entsteht Anthracen). Das Sublimat wird mit sd. Chinolin ausgezogen, die aus der Lsg. sich bildenden Krystalle aus Nitrobenzol und sd. Xylol umkrystallisiert. F. 355° (unkorr.). Gelbe, rhombische Blättchen von grüner Fluorescenz, wl. in k. Pyridin und Chinolin mit lebhaft grüner Fluorescenz, in sd. Xylol grünstichig mit blaugrüner Fluorescenz; unl. in k., konz. H_2SO_4, gelblichgrün l. in der Wärme. — Bei der Zinkstaubdest. von *1,1'-Bianthrachinonyl* entsteht nicht *1,1'-Bianthryl*, sondern eine Verb., die mit dem vom Vf. dargestellten *meso-Naphthodianthron* (V.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1745; C. **1910**. II. 219) identisch ist. — *4,4'-Dioxy-2,2'-bianthrachinonylen-3,3'-oxyd* (III.) durch 2-stdg. Verschmelzen von 0,5 g Tetraoxybianthrachinonyl mit 5 g wasserfreiem Chlorzink bei 310—325°. Gelbe Krystallnadeln aus Nitrobenzol; F. 390—400° unter Zers. L. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe, gibt dunkelrotbraune Alkalisalze. Durch alkal. Hydrosulfit wird es verküpt mit braunroter Farbe; beim Einblasen von Luft fällt das dunkelbraune Natriumsalz des Dioxybianthrachinonylenoxyds aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1829—36. 11/10. [26/8.] 1919. Dresden, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) WEGE.

S. J. Thannhauser, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel.* VII. Mitteilung. *Isolierung der krystallisierten Adenosinphosphorsäure.* (VI. Mittlg., Ztschr. f. physiol. Ch. **104**. 65; C. **1919**. I. 956.) Die eine der in der vorläufigen Mittlg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 467; C. **1918**. I. 745) erwähnten beiden kryst. Nucleinsäuren war in der VI. Mittlg. als Cytidinphosphorsäure (F. 227°) erkannt worden. Die andere vom F. 208°, in welcher zuerst ein Dinucleotid, die *Guanosin-Adenosinphosphorsäure*, vermutet worden war, erwies sich bei der Unters. der hydrolytischen Spaltungsprodd. als Adenosinphosphorsäure:

$C_{10}H_{14}O_7N_5$

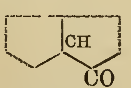


Adenosinphosphorsäure. 40 g Brucin der Triphosphonucleinsäure (F. 205°) werden in ca. 200 ccm heißem W. suspendiert, mit ca. 100 ccm 25%ig. NH_3 bis zur Lsg. versetzt und stehen gelassen. Das bei 0° vollständig abgeschiedene Brucin wird abgesaugt, und das Filtrat bei 40—60° auf ca. 80—100 ccm eingeengt. Die NH_3-freie Lsg. der NH_4-Salze der Nucleinsäuren werden mit Bleiessig (D.A.B.) gefällt, die abgeschiedenen Pb-Salze gut ausgewaschen, mit H_2S zerlegt und die Lsg. der freien Nucleinsäuren bei 40° auf ca. 40 ccm eingeengt. Die über konz. H_2SO_4 innerhalb 24 Stdn. abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt (Krystallisat I). Innerhalb 8 Tagen gewinnt man aus der Mutterlauge eine zweite Fraktion (Krystallisat II). Krystallisat I (ca. 1 g) wird in der 12 fachen Menge W. gekocht und vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich die Adenosinphosphorsäure in pfahlartig einseitig zugespitzten wasserhaltigen Krystallen ab. F. 208° unter Aufschäumen nach vorhergehender bräunlicher Verfärbung bei 190°. $[\alpha]_D^{20}$ (0,1555 g in 4 ccm $^1/_2$-n. NaOH in ein 18,94 cm-Rohr) = —48,03. Die Adenosinphosphorsäure, bei welcher eine Basizität mit einem Zuckerrest verestert ist, gibt mit Phenol-

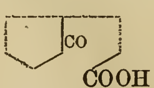
phthalein erst nach Absättigung der beiden anderen Basizitäten einen Umschlag. Das *Brucinsalz*, $C_{10}H_{14}O_7N_5P(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$, scheidet sich aus der h. wss. Lsg. der Adenosinphosphorsäure auf Zusatz einer alkoh. Lsg. von Brucin ab, F. 180—182°. Beim Umkrystallisieren der Adenosinphosphorsäure und aus dem Krystallisat II konnte eine sehr wl. Nucleinsäure isoliert werden, welche in haarfeinen, zu Drusen angeordneten Nädelchen krystallisierte, sich bei 200° bräunt und bei 255° noch nicht geschmolzen ist. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Guanosinphosphorsäure oder um ein Dinucleotid, die Guanosincytidinphosphorsäure.

Aus dem Hydrolysat der Adenosinphosphorsäure ließ sich nur ungespaltene Nucleinsäure, F. 208°, und Adenosinpikrat isolieren. Guanosin u. Cytidin konnten nicht nachgewiesen werden. Zur Hydrolyse werden 5 g Adenosinphosphorsäure in 21 ccm W. und 4 ccm 25%ig. NH_3 gel., im Autoklaven $3^1/_2$ Stdn. bei 135° Innentemp. und bei 4—5 Atmosphärendruck erhitzt. Das Rk.-Prod. wird mit 4—5 Vol. A. gefällt, der ausgefallene, teils schmierige, teils krystallisierte Nd. nach 5 Stdn. abgesaugt, in h. W. gel., mit Bleiessig gefällt und der Nd. (Pb. I) abgetrennt. Das heiße Filtrat liefert mit NH_3 einen zweiten Nd. (Pb. II). Pb. I liefert nach der Zerlegung mit H_2S 1 g unveränderte Adenosinphosphorsäure zurück. Der geringe Nd. Pb. II enthält kein Guanosin. Das Filtrat I der Alkoholfällung wird bei 40° zum Sirup eingeengt und mit 300 ccm A. gefällt. Die geringe krümelige Abscheidung gibt über die Pb-Salze keine krystallisierbare Substanz. Aus dem alkoh. Filtrat wird nach dem Einengen mit alkoh. Pikrinsäure 1 g Adenosinpikrat abgeschieden. Die Mutterlauge des Adenosinpikrats wird in 2%ig. schwefelsaurer Lsg. von der Pikrinsäure befreit und dann 2 Stdn. gekocht. Die dabei abgespaltenen Purine werden mit 10 ccm einer 5%ig. schwefelsauren $HgSO_4$-Lsg. gefällt. Im Filtrat des Hg-Nd. war kein Cytidin nachweisbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 157—64. 20/8. [23/7.] 1919. München, II. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Gallensäuren. Über die Oximierung der Ciliansäuren.* VI. Mitteilung. (V. Mttlg., Ztschr. f. physiol. Ch. **104**. 284—92; C. **1919**. III. 268.) In einer früheren Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. **87**. 59; C. **1913**. II. 1465) war die durch Oxydation der Biliansäure, $C_{24}H_{36}O_8$, erhaltene Ciliansäure, $C_{24}H_{34}O_{10}$ oder $C_{24}H_{32}O_{10}$ als Diketotetracarbonsäure mit zwei ringförmig gebundene Ketogruppen angesprochen worden. Es gelang nun, durch Darst. eines Monoxims diese Ansicht zu bestätigen. 1 g Ciliansäure + 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 17 ccm ca. 10%ig NaOH gel., mehrere Stdn. auf dem Dampfbade erwärmt und dann noch 24—48 Stdn. bei Zimmertemp. sich selbst überlassen. Nach Zusatz von 17 ccm einer 12,5%ig. HCl-Lsg. schied sich eine kleisterartige Fällung ab, welche in Ä. aufgenommen wurde. Der Ä. hinterließ eine amorphe Substanz, welche etwas über 100° zu sintern beginnt und bei 120—125° aufschäumt. Unter der Einw. k. verd. HCl zerfällt das Monoxim wieder in seine Komponenten. Die Ciliansäure scheint auch mit Semicarbazid zu reagieren. Die B. der Ciliansäure aus der Biliansäure erklärt sich Vf. durch die Annahme, daß die Oxydation an einer der beiden Ketongruppen der Biliansäure, der Diketotricarbonsäure, einsetzt, und beim Übergang in die Ciliansäure eine oxydative Ringsprengung stattfindet zwischen dieser Ketongruppe und einem tertiären Kohlenstoffatom, wobei aus der Ketongruppe eine Carboxylgruppe entsteht, während das tertiäre C-Atom eine neue CO-Gruppe bildet. Da die neue CO-Gruppe wieder einem Ringe angehören soll, müßte das tertiäre C-Atom in der Biliansäure ein Glied zweier Ringe sein, was sich durch nebenstehendes Schema illustriert.



Biliansäure



Ciliansäure

Vielleicht ist es diese neuentstandene Carbonylgruppe, welche mit Hydroxylamin unter den eingehaltenen Versuchsbe-

dingungen nicht reagiert, während die andere reaktionsfähige Ketongruppe der Ciliansäure mit dem an der Ringsprengung nicht beteiligten Carbonyl der Biliansäure und mit der CO-Gruppe der Cholansäure, $C_{24}H_{36}O_7$, stellungsgleich sein würde. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 152—56. 20/8. [8/7.] 1919. Marburg, Pharm.-chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Hugo Haehn, *Die Zerlegung der Kartoffeltyrosinase in Komponenten.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch Ultrafiltration, namentlich nach vorheriger 24-stdg. Autolyse, gelingt es zuweilen, die Tyrosinase des Kartoffelsaftes in zwei Fraktionen zu zerlegen. Wenn dies geglückt ist, gibt weder der in W. aufgenommene Rückstand (I), noch das Filtrat die charakteristische Rk. mit Tyrosin, die in einer Rotfärbung mit späterer Schwärzung besteht, wohl aber das Gemisch beider. Meist enthält I, zunächst als *α-Tyrosinase* bezeichnet, noch eine Spur der zunächst als *Aktivator* bezeichneten Fraktion II, so daß mit ihr allein Tyrosin nach längerer Zeit schwache Rosafärbung erleidet. Der Aktivator ist kochbeständig, die α-Tyrosinase dagegen thermolabil. Es fand sich demgemäß, daß die Aktivierung von I auch durch das Filtrat des aufgekochten Originalpreßsaftes (kurz „Kochsaft" genannt) erfolgt, und daß überraschenderweise auch die Asche dieses Kochsaftes die Aktivierung bewirkt. Durch große Mengen Kochsaft kann anscheinend auch die Wirksamkeit des Originalpreßsaftes erhöht werden. — Das bei derartigen Verss. vielfach als Antisepticum verwendete *Toluol* erwies sich als Sauerstoffüberträger, so daß selbst bei Bedeckung des Gemisches von Tyrosinlsg. und Preßsaft mit einer mehrere cm hohen Toluolschicht die Rk. in n. Weise, wenn auch etwas langsamer, vor sich geht. Auch Bräunung von alkal. Pyrogallollsg. erfolgt trotz einer solchen Bedeckung, während das als Sauerstoffüberträger bekannte Terpentinöl in ca. 1 cm hoher Schicht sie wenigstens gegen 20 Stdn. lang hindert. Chlf. und NaF (0,3%) hemmten die Tyrosinaserk. etwas, Thymol nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2029—40. 8/11. [24/9.] 1919.) SPIEGEL.

Fritz Schanz, *Einfluß des Lichtes auf die Gestaltung der Vegetation.* In früheren Arbeiten war durch Verss. an Eiweißlsgg. festgestellt worden, daß das Licht die Fähigkeit besitzt, ll. Eiweißstoffe in schwerer l. zu verwandeln. Es sollte untersucht werden, ob diese Wrkgg. des Lichtes auch am lebenden Eiweiß zu erkennen sind. Zu diesem Zwecke wurden Pflanzen unter verschiedenen Bedingungen bestimmten Lichtstrahlen ausgesetzt. Bei den Verss. zeigte sich unter anderem auch, daß sich die Form der Pflanzen änderte, wenn man ihnen das ultraviolette Licht entzog. Dieses beeinflußt die Gestaltung der gesamten Vegetation. (Umschau **23**. 628—31. 4/10. 1919.) BORINSKI.

F. F. Nord, *Der Acetaldehyd in der Natur. Ergebnisse des Abfangverfahrens.* Eine zusammenfassende Darst. der Arbeiten von NEUBERG und seinen Mitarbeitern (vgl. NEUBERG u. HIRSCH, Biochem. Ztschr. **96**. 175; C. **1919**. III. 683; vgl. auch NEUBERG und NORD, Biochem. Ztschr. **96**. 158; C. **1919**. III. 683) über den obengenannten Gegenstand. (Naturwissenschaften **7**. 685—90. 19/9. 1919. Berlin-Dahlem.) KEMPE.

Alb. Klöcker, *Untersuchungen über die Gärungsorganismen.* IV. *Beitrag zur Kenntnis des Assimilationsvermögens von zwölf Hefearten gegenüber vier Zuckern.* (III. vgl. C. r. du Lab. Carlsberg **11**. 297; C. **1917**. II. 408.) Die Ergebnisse der Unters. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der D. Dextrose, L. Lactose, M. Maltose, S. Saccharose, + sichere, ? zweifelhafte und — fehlende Assimilation bedeutet:

N-Quelle:	Hefewassser				Asparaginlsg.				Peptonlsg.			
Zucker:	D.	L.	M.	S.	D.	L.	M.	S.	D.	L.	M.	S.
Sacch. cerevisiae	+	—	+	+	+	—	+	+	+	?	+	+
„ Carlsbergensis	+	—	+	+	+	—	+	+	+	—	+	+
„ ellipsoideus	+	—	+	+	+	—	+	+				
„ Pastorianus	+	—	+	+	+	—	+	+				
„ turbidans	+	—	+	+								
„ Marxianus	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+
„ fragilis	+	+	—	+	—	—	—	—				
Zygos. Priorianus	+	?	+	+	+	—	+	+				
Saccharomycod. Ludwigii	+	—	?	+	+	—	?	+	+	—	?	+
Debariomyces globosus	+	—	?	+	+	—	?	+				
Schwanniomyces occidentalis	+	?	+	+	+	?	+	+				
Schizos. octosporus	+	—	+	?	+	—	+	?				

Die Verss. wurden meist im Dunkeln bei 25° ausgeführt, die Assimilation durch Zählung der Zellen in der Volumeinheit festgestellt. Schwierigkeiten, die zuweilen das Ergebnis unsicher machen, entstehen durch den N-Gehalt der Materialien. So wurden im dest. W. 0,15 g N pro Liter gefunden, im KH_2PO_4 0,06°/₀₀, in reinster Lactose 0,025°/₀₀, in der reinen Lactose des Handels 0,191°/₀₀, in Maltose 0,14 und nach Umkrystallisieren 0,02°/₀₀. Ferner kann auch der geringe Gehalt an Nährstoffen im Innern der Zellen zur Zeit der Aussaat schon zu einer geringen Vermehrung führen. — Sowohl die Vermehrung wie die Assimilation hängen stark von der benutzten N-Quelle ab, die daher immer angegeben werden muß. Es kommt vor, daß eine Hefenart einen Zucker zu assimilieren vermag, den sie nicht vergärt. Keine der bisher untersuchten Arten war imstande, den atmosphärischen N zu assimilieren. (C. r. du Lab. Carlsberg **14**. Nr. 7. 40 SS. März 1919. [Dez. 1917.] Lab. von Carlsberg. Sep. v. Vf.) Spiegel.

Emil Abderhalden, *Weitere Studien über den Einfluß von aus Hefe gewonnenen Stoffen auf die Vergärung von Kohlenhydraten durch Hefe.* (Vgl. Abderhalden und Schaumann, Fermentforschung **2**. 120; C. **1918**. II. 737.) Der Einfluß des Hefeextraktes läßt sich auch dadurch nachweisen, daß in Verss., bei denen die gleiche Menge Hefe mit gleichviel Kohlenhydrat angesetzt und immer, wenn die Entw. von CO_2 stark abnahm, neuer Zucker zugefügt wurde, bis nach weiterem Zusatz die Gärung nicht mehr wesentlich in Gang kam, bei Zusatz von alkoh. Hefeextrakt viel mehr Zucker als sonst vergoren wurde. Dabei wird zugleich die Gärung außerordentlich beschleunigt, im allgemeinen beträchtlich mehr als durch Fructosediphosphorsäure. Die Hefezellen zeigen dabei lebhaftere Sprossungserscheinungen; aber ihre dadurch bekundete lebhaftere Tätigkeit genügt allein nicht zur Erklärung der Wrkg. des Hefeextraktes, da auch bei Anwendung von Macerationssäften und von Trockenhefe die beschleunigende Wrkg. sich neuerdings wieder erweisen ließ. (Fermentforschung **3**. 44—70. 23/10. [6/5.] 1919. Halle a/S., Physiol. Inst. d. Univ.) Spiegel.

Hans Euler und **Olof Svanberg**, *Über einige Versuche zur Temperaturanpassung von Hefezellen.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach einer Übersicht über die bisher vorliegende Literatur wird kurz über die bei *Saccharomyces thermantitonum* in einem Zeitraum von 15 Jahren beobachtete Änderung der optimalen Temperaturbedingungen (vgl. Euler u. Laurin, Biochem. Ztschr. **97**. 155; C. **1919**. III. 1067) berichtet, ferner über Anpassungsversuche mit einer Reinkultur von Frohberg-Unterhefe. Bei diesen wurden Kulturen in Hefenwasser mit Rohrzucker zunächst 10—14 Tage bei Tempp. von 18, 30, 32 u. 35° gehalten, dann zu Überimpfungen bei 32° benutzt. Dabei zeigte sich, daß die vorherige Behandlung bei gleicher

Temp. nicht zu einer Vergrößerung der Zellenvermehrung führte. Die Verss. sollen mit längeren Anpassungszeiten und niedrigeren Tempp. fortgesetzt werden. (Fermentforschung **3**. 75—80. 23/10. [21/7.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.) Spiegel.

Henry Cardot und **Charles Richet**, *Erblichkeit, Anpassung und Veränderlichkeit bei der Milchsäuregärung.* Die bereits in mehreren Mitteilungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 764. **164**. 669; Ann. Inst. Pasteur **31**. 51; C. **1914**. I. 1597. **1917**. II. 114. 819) geschilderten Versuchsergebnisse werden unter eingehender Schilderung der Versuchstechnik zusammengefaßt. Die beobachteten Unregelmäßigkeiten des Wachstums können nicht physikalischen oder chemischen Ursachen zugeschrieben werden, sondern wahrscheinlich einer verschiedenen Widerstandsfähigkeit der einzelnen Mikroben in derselben Kultur gegen toxische Einflüsse, einer Widerstandsfähigkeit, die in engem Zusammenhange mit den Anpassungserscheinungen steht. In einer Nährlsg., die mit einem zum ersten Mal auf das Milchsäureferment einwirkenden „unregelmäßigen" Antisepticum versetzt ist, wächst jenes in sehr unregelmäßiger Weise, während eine an dieses Giftmedium lange gewöhnte Rasse darin nur kleine Abweichungen vom Mittelwerte zeigt, vergleichbar denjenigen, die bei einem Vergleichsferment bei Züchtung auf n. Nährboden auftreten. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 575—616. Sept. 1919.) Spiegel.

G. Sanarelli, *Über die Fortbewegungsgeschwindigkeit des Choleravibrio.* (Veröffentlicht anläßlich des Jubileums von E. Metchnikoff.) Obwohl nur mit einer Geißel versehen, bewegt sich der Choleravibrio schneller, als andere vom Vf. untersuchte geißelreiche Bakterien (Prodigiosus, Pyocyaneus, Typhus, Proteus, Megatherium usw.). Die Geschwindigkeit wird derjenigen eines 57 km in 1 Stde. fahrenden Eisenbahnzuges verglichen. Sie wurde bei den meisten untersuchten Stämmen übereinstimmend gefunden; einige, die ihre Virulenz fast ganz verloren hatten (Petersburg, Ostpreußen), zeigten sich unbeweglich. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 569—74. Sept. 1919. Rom, Hygieneinst. d. Univ.) Spiegel.

L. Cotoni, *Untersuchungen über den Rotlaufbacillus.* Eine größere Anzahl von Stämmen verschiedener Herkunft, darunter zwei Impfstämme von Pasteur, wird in morphologischer, kultureller, biologischer u. pathologischer Richtung, in letzterer nach Verss. an Mäusen, Tauben u. Kaninchen, geschildert. Bzgl. der biologischen Eigenschaften ist folgendes hervorzuheben: Alle Stämme wuchsen leicht im luftleeren Raume, in gleicher Weise wie an der Luft und ohne Änderung ihrer pathogenen Eigenschaften. In Martinscher Bouillon gedeihen sie aerob bei 42°, häufig reichlicher bei Zusatz von Glucose; in diesem Falle machen sie den vorher lackmusalkal. Nährboden meist sauer, nur die beiden Impfstämme u. mehrere sehr wenig pathogenen ließen sie alkal. Gelatine, geronnenes Serum u. Milch werden nicht verändert. Kulturen in gewöhnlicher Martinscher Bouillon entwickeln Geruch nach H_2S, seltener bei Zusatz von Ascitesflüssigkeit, nicht bei Ggw. von Glucose oder Milch. Die kulturellen Eigenschaften scheinen in gewissem Zusammenhange mit der Virulenz zu stehen: Die wenigst pathogenen Stämme lieferten ausschließlich oder wenigstens teilweise lange, gewundene Formen, geringes Wachstum in Martinscher Bouillon u. teilweise agglutiniertes Aussehen in dieser, besonders bei Zusatz von Ascitesflüssigkeit. Die Beobachtung der pathogenen Wrkgg. weist darauf hin, daß der Mikrobe bei den einzelnen Tierarten in ungleichen Verhältnissen virulent und toxisch wirkt. — Schließlich berichtet Vf. über den Verlauf einer ihm im Laufe der Unterss. zugestoßenen und mit spezifischem Serum behandelten Infektion. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 634—44. 1 Tafel. Sept. 1919.) Spiegel.

4. Tierphysiologie.

E. Eckstein und **E. Grafe**, *Weitere Beobachtungen über Luxuskonsumtion und ihre Entstehung.* (*Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Drüsen mit innerer Sekretion.*) (Kurzes Ref. nach Zentralblatt f. inn. Med.; vgl. C. **1919**. III. 619.) Stoffwechselverss. an Hunden zeigten, daß eine überreichliche Nahrung mit relativ geringem, das Nahrungsbedürfnis allein bei weitem nicht deckenden Eiweißgehalt mit zunehmender Dauer eine zunehmend stärkere Steigerung des Stoffwechsels hervorruft, so daß nach Abklingen der ersten Erhöhung durch die erste Nahrungsaufnahme die Werte von 8—37% Zers. des Überschusses ansteigen. So wurden Zahlen erreicht, die ein Vielfaches der Werte beim normalen eben ausreichend oder nur wenig überernährten Organismus darstellen. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der sekundär-spezifisch-dynamischen Steigerung, welche Rubner bei sehr großen Eiweißgaben fand. Der Organismus treibt also, mit zunehmender Länge der Überernährungsperiode, Luxuskonsumtion. Diese kommt anscheinend dadurch zustande, daß, ehe die Steigerung der großen Nahrungsaufnahme des einen Tages abgeklungen ist, auf noch erhöhtem Oxydationsniveau wieder ein neuer starker Stoffwechselreiz am folgenden Tage durch die erneute gewaltige Nahrungszufuhr hinzutritt, und daß diese Erscheinung sich wiederholt, bis schließlich ein gewisser Gleichgewichtszustand dabei erreicht wird. Der größte Teil des Überschusses kommt jedoch stets zum Ansatz. Dabei ist die Oxydationsenergie der Zelle so erheblich gesteigert, daß der normale Nüchternwert auch nach 48 Stdn. Hunger nicht erreicht ist. Dieses Verhalten ist für den Organismus von Vorteil, indem es ihn vor Anlagerung zu großer Mengen von Reservestoffen bewahrt.

Die Ausführung der Überfütterungsverss. an thyreoidektomierten und ovariodektomierten Hunden sollte feststellen, ob die Sekrete innerer Drüsen (Schilddrüsen und Ovarien) auf das Zustandekommen der Luxuskonsumtion einen Einfluß haben. Die Exstirpation der Ovarien führte nach 66 Tagen zu einem Absinken des Stoffwechsels um 23%. Die niedrigen Nüchternwerte, bestimmt mindestens 36—40 Stdn. nach der letzten Nahrungszufuhr, stiegen unter dem Einfluß einer starken, das Doppelte bis Dreifache des normalen Bedarfs betragenden Überernährung um 19,4%, bezogen auf die Einheit des Körpergewichts, so daß der Fortfall der Keimdrüsenfunktion das Zustandekommen der Luxuskonsumtion nicht verhindert hat, höchstens ist sie etwas geringer ausgefallen. Infolge der Exstirpation der Schilddrüse sank der Nüchternstoffwechsel sehr rasch um 20%. Er blieb durch die Überernährung unbeeinflußt. Die Werte nach Nahrungszufuhr fielen etwas niedriger (15,5%), wie vor dem Eingriff aus und nahmen im Gegensatz zum Verhalten beim normalen Tier mit Dauer der Überernährung nicht zu, sondern ab. Die an dem thyreoidektomierten Tiere ausgeführten Ovarienexstirpation erniedrigte den Grundumsatz um weitere 12%. Er wurde durch die Überernährung nicht mehr gesteigert. Die Steigerungen des Stoffwechsels nach Nahrungszufuhr fielen noch etwas niedriger aus (13,8—7%), während das Körpergewicht noch weiter anstieg, so daß es schließlich 61% mehr als das des normalen ausgewachsenen Tieres betrug. Außerordentlich stark waren nach dem Fortfall von Keim- und Schilddrüse vor allen die N-Retentionen. Das Tier hatte seinen N-Bestand im Laufe der langen Überernährung annähernd verdoppelt. Es bleibt unentschieden, in welcher Weise das Schilddrüsenhormon bei dem Zustandekommen der Luxuskonsumtion mobilisiert wird, ob seine vermehrte B. auf nervösem Wege oder durch den reichen Gehalt des Blutes an Nährstoffen verursacht wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 73—151. 20/8. [17/5.] 1919. Heidelberg. Med. Klinik.) Guggenheim.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* 40. Mitteilung: **Otto Hauri**, *Das Verhalten der Kohlensäure- und Wasserausscheidung des schilddrüsen-*

und milzlosen Kaninchens bei normaler und erhöhter Außentemperatur. (39. Mitteilung vgl. ASHER u. MESSERLI, Biochem. Ztschr. **97**. 40; C. **1919**. III. 963.) Mit der HALDANEschen Methode, die für Bestst. bei verschiedener Außentemp. ausgearbeitet wurde, konnten auch bei Kaninchen unter Ausschluß solcher Tiere, die ständig Unruhe zeigten, Stoffwechselunterss. gut ausgeführt werden. Die Ergebnisse zeigten, daß der bisher nur bei der Ratte (vgl. ASHER u. DANOFF, Biochem. Ztschr. **93**. 44; C. **1919**. I. 569) nachgewiesene Antagonismus zwischen Schilddrüse und Milz in der Einw. auf den Stoffwechsel auch beim Kaninchen besteht. Auf Entfernung der Schilddrüse reagieren Kaninchen in zwei Arten: 1. In einer ersten Periode tritt bei n. Außentemp. Steigerung der Ausscheidung von CO_2 u. W. auf. Zugleich zeigt sich eine auffallende Veränderung der Atmung bei erhöhter Außentemp.; die Hitzepolypnoe fällt völlig weg, die Abgabe von W. sinkt enorm, die Ausscheidung von CO_2 ist ganz wenig erhöht. — 2. Ohne Auftreten der unter 1. geschilderten Periode oder nach deren Abklingen findet sich Herabsetzung der Ausscheidung von CO_2 und W. bei n. Außentemp.; bei erhöhter besteht wieder deutliche Hitzedyspnoe, aber unter Verminderung von CO_2- u. W.-Ausscheidung.

Entmilzte Tiere zeigen bei n. Außentemp. gesteigerte Ausscheidung von CO_2 u. W., die auch bei Steigerung der Außentemp. bestehen bleibt; eine Respirationsänderung wurde dabei nicht bemerkt. Nach nachträglicher Entfernung der Milz bei einem schilddrüsenlosen Tiere beginnt die durch die erste Operation verminderte Ausscheidung wieder zu steigen. (Biochem. Ztschr. **98**. 1—33. 15/10. [19/6.] 1919. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Grober, *Lichtmangel und Blutarmut.* Unterss. des Blutes von Zechenpferden, die jahrelang in Gruben arbeiteten, haben eine Veränderung der Zus. des Blutes nicht ergeben. Hieraus wird gefolgert, daß der Lichtabschluß entweder überhaupt keinen Einfluß auf die Entstehung der Blutarmut hat oder nur bei an und für sich kränklichen und schwächlichen Menschen und in Verb. mit Nahrungsmangel, fehlender Muskelarbeit und Sorgen. (Umschau **23**. 707—8. 1/11. 1919. Jena.) BOR.

Henry G. Barbour und **Henry W. Williams**, *Die Wirkungen des Chlors auf isolierte Bronchien und Lungengefäße.* Wurden isolierte Abschnitte von Venen, Arterien oder Bronchien in LOCKEscher Lsg. dem Einflusse von elementarem Chlor ausgesetzt, so zeigten sie bei niedrigen Konzz. eine geringe Erschlaffung, bei höheren aber starke Kontraktion, bei mittleren (300 mg Cl_2 im Liter) Kontraktion nach vorhergehender Erschlaffung. Die Verengerung der Bronchien bei einer Konz. von 600 mg im Liter dürfte genügen, einen ödematösen Zustand durch die mit jeder Einatmung verbundene Steigerung des Minderdrucks in den Alveolen zu verstärken. Die mit der gleichen Konz. einhergehende Verengerung der Lungenvenen müßte in vivo das Auftreten von Lungenkongestion und Ödem deutlich begünstigen. Von Maßnahmen zur Schlaffmachung der Bronchien und der Lungengefäße kann man einen günstigen Einfluß auf chlorvergiftete Lungen erwarten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 47—53. September. [17/7.] 1919. New Haven [Conn.] YALE Univ., Medical Div., Chemical Warfare Service, Pharmacol. Section.) SPIEGEL.

Henry G. Barbour, *Die Wirkungen des Chlors auf die Körpertemperatur.* Geringe Mengen Cl_2 in der Atmungsluft (20—30 : 1000000) erhöhen bei Hunden die Körpertemp. erheblich, mittlere (180—200) setzen sie beträchtlich herab und bewirken auch eine deutliche Verminderung der Pulsfrequenz; beide Erscheinungen beginnen aber zu schwinden, sobald die Einw. des Gases ($^1/_2$ Stde.) vorüber ist. Bei letalen Konzz. (800—900) bleibt dagegen die Erniedrigung der Temp. auch nach der Gasperiode bestehen; der Puls wird dann innerhalb weniger Stunden schwach u. schnell, und es folgt Kollaps. Bei langhaarigen Hunden (Collies) trat bei tödlichen Konzz. deutliche Hyperthermie für ca. 2 Stdn. auf, gefolgt von früh-

zeitigem Kollaps und Tod. Ferner zeigte sich nach solchen Konzz. eine Neigung zu Poikilothermie, die sich in Unfähigkeit zur Anpassung an mäßig warme oder mäßig kalte Umgebung äußerte. Zu den beobachteten Störungen des Wärmeregulierungsmechanismus dürften Hemmungen des peripheren Nervenreizes auf die Temperaturzentren beitragen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 65—73. September. [17/7.] 1919. New Haven [Conn.], Yale Univ., Medical Div., Chemical Warfare Service, Pharmacol. Section.) Spiegel.

Torald Sollmann, *Jod: Seine Wirkung auf fibröse Knoten.* Die absorptionsfördernde Wrkg. des Jods läßt sich gut nachweisen an den Knoten, die der intracutanen Injektion von örtlich anästhesierenden Substanzen bei der Quaddelmethode zu ihrer Prüfung (vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **11**. 69; C. **1919**. III. 1025) folgen. Die Behandlung muß energisch sein, wenigstens 8 Tage lang tägliche Anwendung von $7^0/_0$ig. alkoh. Lsg. bis zum Auftreten beträchtlicher Hautreizung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 495—97. August [18/6.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., Medical School, Dep. of Pharmacol.) Spiegel.

Charles D. Snyder und **E. Cowles Andrus**, *Über die Beziehung zwischen Tonus und glatter Muskulatur beim Schildkrötenherzen.* Die von Andrus (Amer. Journ. Physiol. **48**. 221; C. **1919**. III. 288) gefundenen Einflüsse einer geringen Veränderung der H'-Konz. in der Durchströmungsfl. auf die Tätigkeit des isolierten Schildkrötenherzens wurden von ihm einer direkten Einw. auf die glatte Muskulatur zugeschrieben. Diese Ansicht wird bestätigt durch die Ergebnisse von Verss. über die Wrkg. von Morphin, Papaverin und Benzylalkohol auf den Tonus des Präparats bei Durchströmung mit Lsg. von n. oder erniedrigter H'-Konz. — Die Wrkg. von *Epinephrin* auf das Schildkrötenherz ist zum Teil eine Funktion der H'-Konz. der Durchströmungsfl. Ist diese geeignet, den Tonus knapp unter dem Maximum zu halten, so werden Tonus und Tonuswellen durch Epinephrin gesteigert, nicht aber, wenn der Tonus bereits auf maximaler Höhe ist, und auch nicht, wenn auf Grund der H'-Konz. die Herzwandung in einen Zustand der Atonie gebracht ist; im letzten Falle wird aber der Umfang der Herzschläge durch Epinephrin maximal gesteigert. Diese Wrkgg. des Epinephrins weisen auf einen sympathischen Ursprung der positiv inotropischen Nervenfasern hin. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 1—16. September [26/6.] 1919. Johns Hopkins Medical School, Lab. of Physiol.) Spiegel.

W. J. R. Heinekamp, *Die Wirkung des Adrenalins auf das Herz.* I. *Wirkung auf das Schildkrötenherz.* Aus den geschilderten Verss. läßt sich folgern, daß Adrenalin Stillstand des Herzens durch direkte Reizung des Hemmungszentrums hervorruft. Nach wiederholter Einw. bleibt die Wrkg. infolge zentraler Anämie, Ermüdung oder eingetretener Gewöhnung aus. Bei direkter Injektion in den Herzmuskel steigert Adrenalin Schnelligkeit und Umfang des Herzschlages, besonders bei der Systole. Nach Anwendung von Strychnin, das für sich ein wenig auf das Mark zu wirken und dadurch teilweise Hemmung hervorzurufen scheint, ist die Wrkg. von Adrenalin nicht stärker als zuvor. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 17—24. September [27/6.] 1919. Chicago, Univ. of Illinois, College ot Medicine, Lab. of Pharmacol.) Spiegel.

Frank A. Hartman und **Ross S. Lang**, *Wirkung des Adrenalins auf die Milz.* Verss. in verschiedener Anordnung, teils mit Perfusion des aus dem Kreislauf ausgeschalteten Organs von Katzen, teils mit intravenöser Injektion mit und ohne solche Ausschaltung stellten außer Zweifel, daß Erweiterung der Milz als Folge der Adrenalinwrkg. auftreten kann; war dies bei Perfusion der Fall, so trat sie erst nach einer Zusammenziehung auf. Die Einzelergebnisse zeigen, daß als Sitze der Wrkg. sowohl Ganglien, und zwar das 12. und 13. Rückenmarksganglion und das Semilunarganglion, in Funktion treten können, als auch periphere Organe in

der Milz. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 417—27. August [8/5.] 1919. Univ. of Toronto, Dep. of Physiol.) SPIEGEL.

P. J. Hanzlik und **N. C. Wetzel**, *Die Salicylate.* XI. *Die Beständigkeit und die Zerstörung der Salicylgruppe unter biologischen Bedingungen.* (X. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 25.) Die Versuche führen zu folgenden Schlüssen: 1. Lsgg. von Natriumsalicylat verlieren beim Stehen allmählich an Gehalt, namentlich schwächere Lsgg. — 2. Die Zerstörung wird von einer Form von lebender Substanz, wie Pilzen, veranlaßt, da Lsgg. mit einem Konservierungsmittel (Chloroform) und pilzfreie sich nicht verändern. — 3. Hefe vermag Salicylat zu zerstören, aber bei weitem nicht so stark, wie der natürlich in Salicylatlsgg. wachsende Pilz. — 4. Behandlung des Salicylats mit zerhackten tierischen Organen führt zu beträchtlichem Verlust an Salicylat, der wenigstens teilweise auf Zerstörung beruht. Zwischen Leber und anderen Organen besteht dabei kein Unterschied. — 5. Etwa 20% des an Menschen verabreichten Salicylats werden zerstört, da der Verlust nicht auf Schweiß, Kot oder Zurückhaltung bezogen werden kann. — 6. Bei Tieren (Hund, Katze) ist die Zerstörung noch größer, bis zur Hälfte des beigebrachten Salicylats. — 7. Die Zerstörung ist deutlich gesteigert (auf etwa 40%) bei fieberhaften Zuständen des Menschen, bei an A. oder Morphin Gewöhnten, bei Nierenentzündung des Menschen wie des Hundes u. bei BASEDOWscher Krankheit. — 8. Sie scheint nicht eine besondere Funktion eines bestimmten Organs, wie der Leber, zu sein, da die Ausscheidung bei gewissen Leberkrankheiten des Menschen und bei Leberentartung von Tieren sich innerhalb der n. Grenzen hielt. — 9. Gesteigerte Zerstörungsfähigkeit muß daher der allgemeinen Vermehrung des Stoffwechsels bei Fieber und BASEDOWscher Krankheit, der Zurückhaltung u. dadurch verlängerter Ausgesetztheit gegenüber der zerstörenden Wrkg. der Gewebe bei Nephritis zugeschrieben werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 25—42. September [27/6.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

P. J. Hanzlik und **N. C. Wetzel**, *Die Salicylate.* XII. *Die Ausscheidung von Salicyl nach Anwendung von Methylsalicylat bei Tieren.* (XI. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 25; vorst. Ref.) Die Salicylausscheidung ist nach Anwendung des Methylesters weit geringer als nach derjenigen von Na-Salz. Nach Beibringung durch den Magen wurde der freie Ester im Harn zu 0,2—0,52%, nach intramuskulärer Injektion zu 14,4% der angewandten Menge wiedergefunden. So erklärt sich wohl seine größere analgetische Wrkg. und Giftigkeit, sowie die bessere Wrkg. auf Antisepsis des Harns u. des Gefäßsystems. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 43—46. September [27/6.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

Axel M. Hjort und **Fred A. Taylor**, *Die Wirkung des Morphins auf die Alkalireserve von mit tödlichen Konzentrationen von Chlor vergasten Hunden.* Konzz. von ca. 0,08% Chlorgas erzeugen bei Hunden innerhalb 2—7 Stdn. eine schnell fortschreitende Acidose, der ein zeitweises Ansteigen der Alkalireserve (gemessen am Aufnahmevermögen des Blutplasmas für CO_2) vorangehen kann. Subcutane Injektionen von 10 mg Morphinsulfat pro kg, die bei n. Hunden die Alkalireserve ansteigen lassen u. dann viele Stunden auf hohem Stande halten, können auch bei den mit Gas in obiger Weise vergifteten die Erhaltung einer hohen Alkalireserve für einige Zeit verlängern, anscheinend weniger gut bei erhöhter Außentemp. (33°); auf den Verlauf der Vergiftung wirkt das Morphin in der angegebenen Menge, wenn überhaupt, nur ungünstig ein. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 407—16. August [29/4.] 1919. New Haven [Conn.], YALE Univ., Medical Div., Chemical Warfare Service, Pharmacol. Section.) SPIEGEL.

H. G. Barbour, A. M. Hjort und **F. A. Taylor.** *Heilmittel nach Gasvergiftung durch Chlor.* I. *Der Einfluß von Morphin auf den tödlichen Ausgang der Chlorvergiftung.* (Vgl. HJORT und TAYLOR, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13.** 407; vorst. Ref.) Die höchstens ungünstige Wrkg. von subcutanen Gaben in Höhe von 10 mg Morphinsulfat pro kg wird bestätigt. Kleinere Gaben (3—5 mg) scheinen die Sterblichkeitskurve nicht wesentlich zu beeinflussen. Bei Beschränkung der Größe der Einzelgaben und ihrer Häufigkeit kann daher Morphin als schmerzlinderndes Mittel bei gasvergifteten Individuen ohne Gefahr benutzt werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14.** 55—59. September [17/6.] 1919. New Haven [Conn.], YALE Univ., Medical Div., Chemical Warfare Service, Pharmacol. Section.) SPIEGEL.

H. G. Barbour, *Heilmittel nach Gasvergiftung durch Chlor.* II. *Beobachtungen über die Behandlung gasvergifteter Hunde mit Kreislaufstimulanzien.* (I. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14.** 55; vorst. Ref.) Weder durch *Epinephrin*, noch durch *Ouabain* konnte ein merklicher Einfluß auf den Verlauf der Vergiftung, Symptome oder Sterbeziffer, erreicht werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14.** 61—64. September [17/7.] 1919. New Haven [Conn.], YALE Univ., Medical Div., Chemical Warfare Service, Pharmacol. Section.) SPIEGEL.

Georg Pietrkowski, *Die Wirkung des Strophanthins auf Kolloide.* Durch Leitfähigkeitsmessungen am überlebenden Herzen wurde Vf. zu der Annahme geführt, daß das Wesen der nach physikalischen oder chemischen Eingriffen zu beobachtenden Tonussteigerung (neben einer vermehrten Quellung) in einer Oberflächenveränderung der Muskulatur beruht, die zur Schrumpfung u. Verkürzung führt. Die Ursache dieser Schrumpfung wurde in einer Elektrolytkonzentrierung an der Oberfläche gesucht. Im Falle der Digitaliswrkg. kam noch die fällende Wrkg. des adsorbierten, stark oberflächenaktiven Giftes in Betracht. Diese bisher nur angenommene Wrkg. ließ sich beim Strophanthin nachweisen. In optisch leeren Goldlsgg. ließ sie sich durch Vermehrung der ultramkr. sichtbaren Teilchen (Submikronen) wahrnehmbar machen, in einem hydrophilen Kolloid (Gelatine) als Verringerung des Quellungsvermögens. (Biochem. Ztschr. **98.** 92—104. 15/10. [19/7.] 1919. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Torald Sollmann, *Vergleich der Wirksamkeit örtlich anästhesierender Mittel.* VI. *Schwerlösliche Anaesthetica gegenüber Schleimhäuten.* (V. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **11.** 69; C. **1919.** III. 1025.) Die Wirksamkeit einiger wl. Mittel wurde in Verss. an der Hornhaut des Kaninchens und am menschlichen Gaumen geprüft, wobei zum Vergleich der Wirkungsstärke Verdünnungen mit Talkum dienten. An der Hornhaut zeigten sich *Anästhesin*, *Cycloform*, *Orthoform neu* und *Propaesin* annähernd gleichwertig, sicher wirksam bei 10%, unsicher bei 5 und so gut wie unwirksam bei 2,5%. Die erzeugte Anästhesie hielt bei 10% 10—15 Min., bei 25% 15—30 Min. an. Am Gaumen ergaben sich als Mindestkonzz. für Erzeugung völliger Gefühllosigkeit für Cycloform $<$2,5, Anästhesin 2,5—5, Propaesin 5—10 und Orthoform neu 10—25%. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13.** 429—31. August [19/5.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

Cary Eggleston und **Robert A. Hatcher,** *Ein weiterer Beitrag zur Pharmakologie der Lokalanaesthetica.* (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **8.** 385; C. **1916.** II. 750.) Die Ähnlichkeit zwischen Cocain und seinen Ersatzmitteln beschränkt sich nicht auf die Fähigkeit, örtliche Anästhesie hervorzurufen, sondern äußert sich auch in den sonstigen Erscheinungen, die sie beim Menschen und bei Tieren, besonders bei der Katze, hervorrufen. Dies wird durch Anführung der wichtigeren Angaben aus dem Schrifttum und durch eigene Verss. belegt. Letztere betreffen wesentlich die Symptome bei akuter Vergiftung im Gefolge intravenöser

Injektion. Dabei ergaben sich für die untersuchten Mittel die folgenden Mengen in mg für 1 kg Katze als tödlich: *Alypin* und *Holocain* 10, *β-Eucain* 10 bis 12,5, *Cocain* 15, *Apothesin* 20, *Tropacocain* 18—22, *Stovain* 25—30, *Nirvanin* 30 bis 35, *Procain* 40—45. In Mischungen steigern die einzelnen Mittel sich bezüglich ihrer tödlichen Wrkg. gegenseitig. Bei wiederholter Eingabe größerer Mengen oder ständiger Injektion von verhältnismäßig verd. Lsgg. können Katzen das Mehrfache der oben angegebenen Mengen, die für schnelle Injektion stärkerer (5- bis 20%ig.) Lsgg. gelten, vertragen, außer bei Cocain und Holocain. — Die Giftwrkg. bei der Katze nach subcutaner Injektion hängt von der Absorptions- und der Ausscheidungsgeschwindigkeit ab. Danach lassen sich die genannten Mittel in zwei Gruppen teilen. Von Cocain u. Holocain sind die vierfachen oder noch geringere vielfache der intravenös tödlichen Gaben bei subcutaner Injektion tödlich, von den anderen erst die fünf- oder mehrfachen Mengen.

Epinephrin, gleichzeitig mit den Mitteln subcutan injiziert, setzt durch Verzögerung der Absorption ihre Giftwrkg. merklich herab, weniger deutlich bei Cocain und Holocain, bei denen die Hauptausscheidung langsamer erfolgt, als bei den anderen. Die Absorption einiger Anaesthetica erfolgt von Nase und Schlund der Katze aus nicht schneller als vom Unterhautgewebe; Harnröhre, Blase und Vagina setzen der Resorption erheblichen Widerstand entgegen. Die Ausscheidung ist der schnellen Zerstörung durch die Leber zuzuschreiben, die sich sowohl an der ausgeschnittenen Leber als auch beim unversehrten Tier nachweisen läßt. — Von den verschiedenen Mittel zur Beeinflussung der Giftwrkg. scheinen nur starker Aderlaß u. Chloralhydrat von wesentlicher Wrkg. im Sinne einer vermehrten Empfänglichkeit, die wahrscheinlich einer langsameren Zerstörung in der Leber infolge Störung des Blutumlaufes zuzuschreiben ist. Anwendung künstlicher Atmung zusammen mit Herzreizung durch intravenöse Injektion von Epinephrin oder *Ouabain* kann Katzen noch nach der Anwendung der doppelten tödlichen Durchschnittsmenge vom Tode retten. — Auf den Blutdruck wirken alle Lokalanaesthetica, ebenso wie Cocain, synergistisch mit Epinephrin. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 433—87. August. [3/6.] 1919. New York City, Cornell Univ. Medical College. Dep. of Pharmacol.) Spiegel.

Werner Bab, *Beitrag zu den Augenstörungen durch Methylalkoholvergiftung.* Beschreibung dreier Fälle von Methylalkoholvergiftung, die zu schweren Augenschädigungen führten. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 995—96. 20/10. 1919. Berlin, Klinik und Poliklinik des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Silex.) Borinski.

G. Grund, *Über Hämatoporphyrie mit Polyneuritis.* Beschreibung eines Falles, der als Hämatoporphyria acuta aufgefaßt wird, charakterisiert durch schwere, in unregelmäßigen Pausen auftretende Schmerzanfälle im Bereiche des Unterleibes, verbunden mit Fieber, Ausscheidung eines dunkelbraunen, porphyrinhaltigen Harns, allgemeinen heftigen Nierenreizerscheinungen, Magensymptomen und massenhafter Expektoration eines eigentümlichen Sputums (geballt, gelbgrün mit großenteils einkernigen Zellelementen), sowie schweren chronischen atrophischen Lähmungen. Die Anfälle glichen durchaus den Symptomen einer akuten Vergiftung, und es wird die Frage erörtert, ob eine übergeordnete Ursache neben den übrigen Erscheinungen auch die B. des Hämatoporphyrins bedingen oder dieses selbst die einheitliche Ursache der übrigen Erscheinungen darstellen könnte. Seine Entstehung ist nach der bei der Autopsie gefundenen starken Eisenablagerung in Leber u. Milz wohl einem gesteigerten Abbau des Hämoglobins zuzuschreiben. — Das Porphyrin wurde von Abderhalden durch Überführung in den Methylester nach den Angaben von H. Fischer identifiziert. (Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 810—19. 1/11. 1919. Halle a. S.) Spiegel.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Franz Oppenheim und **Leonhard Wacker**, *Das Ausbleiben der postmortalen Säurebildung im Muskel als Ursache der verschiedenen Intensität der Totenstarre menschlicher Leichen.* Bericht über Unterss., betreffend die Beziehungen zwischen Leichenstarre und der postmortalen Säurebildung im Muskel. Es zeigte sich, daß mit dem vollständigen oder teilweisen Ausbleiben der postmortalen Säurebildung eine erheblich verringerte Intensität des Rigors parallel ging. Die Ursache des Ausbleibens der postmortalen Säurebildung ist der Mangel an Glykogen, bezw. an Kohlenhydraten. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 990—94. 20/10. 1919. München, patholog. Inst. d. Univ.) Borinski.

Georg Straßmann, *Auffällig langes Erhaltenbleiben roter Blutkörperchen nach dem Tode.* Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß rote Blutkörperchen sich lange Zeit nach dem Tode gegenüber den Verwesungsvorgängen widerstandsfähig erhalten können. In dem Bluterguß aus der Brusthöhle einer Leiche, die $6^1/_2$ Monate in der Erde gelegen hatte und erst 7 Monate nach dem Tode obduziert wurde, waren noch unveränderte, guterhaltene rote Blutkörperchen vorhanden, während von den weißen Blutkörperchen sich noch einzelne Lymphocyten, dagegen sonst keine anderen Arten nachweisen ließen. Die weißen Blutkörperchen mußten daher mit Ausnahme der Lymphocyten in der seit dem Tode verstrichenen Zeit bereits zerfallen sein. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 994—95. 20/10. 1919. Berlin, Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde d. Univ.) Borinski.

Martin Hahn und **Emil v. Skramlik**, *Serologische Versuche mit Antigenen und Antikörpern an der überlebenden künstlich durchströmten Leber.* Es ergab sich, daß in den Leberzellen ein im Preßsaft daraus nachweisbarer Körper präformiert ist, der die Wrkg. von Cobragift zu ergänzen vermag u. unter dessen Einfluß in die kreisende Fl. übergeht. Das kreisende Cobragift ruft eine Zerstörung von Lebergewebe hervor, die sich durch Auftreten von Eiweiß in der Durchströmungsfl. zu erkennen gibt. Die restlichen Zellen werden derart verändert, daß selbst nach völligem Auswaschen des Giftes fortlaufend neu eingeführte Blutzellen hämolysiert werden. Eine Entgiftung des Schlangengiftes durch die Leber findet unter den Bedingungen eines künstlichen Kreislaufes nicht statt.

Mit Amboceptor beladene Blutkörperchen werden im Capillargebiet der Vena portae durch Agglutination zurückbehalten. Dieser Erscheinung, die Vff. als „Organbindungsphänomen“ bezeichnen, folgt im weiteren Verlaufe des Vers. Hämolyse, als deren Vorstufe demnach im Sinne Bordets die Hämagglutination erscheint. *Hämolytische Amboceptoren* werden sowohl im Tierkörper, als auch im künstlichen Kreislauf in den Leberzellen festgehalten u. wirken hier als Gift, wie wiederum das Auftreten von Eiweiß in der kreisenden Fl. beweist. — Auch kreisende *Agglutinine* werden mit der Zeit in das Lebergewebe aufgenommen, lassen sich dann durch Auswaschen nicht mehr daraus entfernen u. agglutinieren eingeführte Bakterien. — Es ist somit eine starke Beteiligung der Leber am Zustandekommen serologischer Vorgänge erwiesen. (Biochem. Ztschr. **98**. 120—40. 15/10. [31/7.] 1919. Freiburg i. B., Hygien. Inst. d. Univ.) Spiegel.

K. Dorn, *Zur Frage der Diphtheriebehandlung mit normalem Pferdeserum.* In zwei sehr ähnlich liegenden Fällen von Rachendiphtherie wurde der eine Fall mit leerem Serum, der zweite mit antitoxischem Serum behandelt. Ein Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Sera konnte nicht festgestellt werden. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 988—89. 20/10. 1919. Lübeck, Kinderhospital.) Borinski.

Schluß der Redaktion: den 15. Dezember 1919.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 2. (Wiss. Teil.) 14. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ch. Moureu, *Sir William Ramsay.* Nachruf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 401—26. August [5/6.*] 1919.) J. MEYER.

H. Pabisch, *O. Tunmann* †. Dem kurz vor seinem Tode als Ordinarius nach Wien berufenen Pharmakognosten der Berner Universität gewidmeter Nachruf. (Chem.-Ztg. **43**. 705. 16/10. 1919. Wien.) JUNG.

C. Neuberg, *Ludwig Brieger* †. Nekrolog. BRIEGER hat die Vorgänge der Eiweißfäulnis erforscht und das Skatol in den Exkrementen entdeckt. Mit E. BAUMANN hat er zuerst die Indoxylschwefelsäure aus Harn dargestellt. Seine Arbeiten über die Ptomaine führten zur Auffindung des Putrescins u. Cadaverins. BRIEGER hat auch am Ausbau der Immunochemie, der Chemotherapie und der Chemie des Carcinoms Anteil genommen. (Chem.-Ztg. **43**. 769. 8/11. 1919. Berlin-Dahlem.) JUNG.

Rudolf Mewes, *Unterschiede zwischen der Relativitätstheorie von Mewes (1892 bis 1893) und Lorentz (1895).* Der Hauptunterschied zwischen der Relativitätstheorie von MEWES u. LORENTZ besteht darin, daß MEWES die Drehbewegung der wirksamen Stoffe oder Ätherteilchen oder Körper um ihre eigene Achse neben der relativen Bewegung derselben zueinander und umeinander in Rechnung stellt, LORENTZ aber die Drehbewegung ganz ausschließt u. nur die relative Bewegung zueinander oder umeinander untersucht u. durch Koordinatenverschiebung in die Rechnung einführt. Dies ist der folgenschwere Mangel der LORENTZschen Theorie und der darauf sich stützenden Unterss. von A. EINSTEIN (1905) u. H. MINKOWSKI (1907), deren Unhaltbarkeit Vf. in mathematisch-physikalischer Darst. nachzuweisen sucht. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 69—70. September. 75—77. Oktober 1919.) SPLITTGERBER.

Sir William Pope, *Über die molekulare Asymmetrie.* Zusammenfassender Vortrag. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 427—45. Aug. [6/6.*] 1919.) J. MEYER.

Hans Heller, *Einiges über Liesegangsche Ringe.* Der Vf. bespricht die Theorie der LIESEGANGschen Ringe und ihre Bedeutung und beschreibt Verss. zu ihrer Demonstration. (Prometheus **30**. 409—10. 27/9. 1919.) JUNG.

W. E. Curtis, *Der Wert der Rydbergschen Konstante für Spektralserien.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 605; C. **1914**. II. 1382.) Eine Revision der früheren Resultate erwies sich als notwendig, weil die Reduktion auf das Vakuum zu Beanstandungen Anlaß gibt, ferner wegen vorliegender Neubestst. des Brechungsindex der Luft, sowie wegen zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten über die Balmerserie, die seit dem Erscheinen der ersten Arbeit des Vfs. erschienen sind. Nach so vorgenommener Korrektion der Wellenlängen werden die Formeln für die Darst. der Balmerserie diskutiert. Eine zweikonstantige empirische Formel des Vfs. erweist sich in der Genauigkeit den vorgeschlagenen theoretischen Formeln als überlegen. Der Einfluß der zusammengesetzten Struktur der Linie erweist sich als unbedeutend. Als Wert für die RYDBERGsche Konstante wird jetzt 109678,3 angenommen. Eine Verbesserung dieses Zahlenwertes würde durch genauere Festlegung der Wellenlänge der Komponenten von H_α und H_β möglich werden. Berechnet man mit der Konstante die ersten 37 Glieder der Reihe, so übersteigen die Abweichungen zwischen dem früher u. jetzt berechneten

Werte nicht 0,001 Angström. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 147—55. 4/9. [9/4.] 1919. Imperial College of Science. South Kensington.) BYK.

Lespieau, *Kryoskopie in Acetylentetrabromid.* Als Lösungsmittel für kryoskopische Molekulargewichtsbestst. wird das Acetylentetrabromid vorgeschlagen, dessen kryoskopische Konstante den ungewöhnlich hohen Wert von 217 besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 31—33. 7/7. 1919.) J. MEYER.

B. Anorganische Chemie.

T. R. Merton und **J. W. Nicholson**, *Notiz zum Intensitätsabfall in der Balmerserie.* Vff. haben in Gemischen von Helium u. Wasserstoff von verhältnismäßig hohem Druck Linien der Balmerserie des Wasserstoffs beobachtet, die nach der Theorie von BOHR erst bei sehr viel niedrigeren Drucken hätten beobachtet werden dürfen. Bei qualitativen Verss. wurden H-förmige Röhren mit reinem He von 41 mm Druck gefüllt, das nur so weit mit H_2 verunreinigt war, als die Elektroden der Vakuumröhre solchen abgaben. Trotzdem überwogen die H-Linien die des He an Helligkeit. Merkwürdigerweise war in einer anderen Röhre, die H nur vom Druck 1 mm enthielt, bei Ggw. einer erheblich größeren Menge H_2 das Spektrum des He das überwiegende. Im Falle der ersten Röhre konnten mit hoher Dispersion 12 Glieder der Balmerserie photographiert werden. Wenn es auch zunächst erscheinen könnte, als würde die Energie auf die höheren Glieder der Serie konz., so ergab sich doch bei genauerer Unters., daß die höheren Glieder nur deshalb besser sichtbar waren, weil sich hier die gesamte Energie der einzelnen Linien auf einen schmalen Teil der Linie konzentrierte. Die quantitativen Unterss. beschränkten sich hier auf die ersten Reihenglieder. Hierzu wurden vier Vakuumröhren benutzt. Die erste enthielt Wasserdampf über anhydrischem $CaCl_2$ u. Natronkalk. Dadurch wurde ein konstanter Wasserdampfdruck von etwa 5—10 mm erzeugt. Die zweite Röhre enthielt H_2 bei einem kleineren Druck als 1 mm; die beiden übrigen Röhren waren die bei den qualitativen Verss. benutzten. Die Methode zur Best. der relativen photographischen Intensitäten der einzelnen Linien war die gleiche wie bei früheren Unterss. der Vff., wobei die Kante eines neutralgrauen Glases vor den Spektrographen gebracht wurde und die photographischen Intensitäten aus den Längen der Linien auf der Platte bestimmt wurden. Das H-Spektrum in Wasserdampf hat im allgemeinen schwächere Intensitäten als in reinem H_2, und die Abschwächung verstärkt sich regelmäßig nach dem violetten Ende des Spektrums zu. Ferner fehlt im Wasserdampf das sekundäre Spektrum des Wasserstoffs. Eigentlich vergleichbar sind aber die Resultate in dem H_2- und dem Wasserdampfrohr wegen der großen Druckunterschiede nicht, da die Abhängigkeit des Wasserdampfspektrums vom Druck nicht untersucht wurde. Die Gesamtheit dieser Resultate, besonders über die Intensitätsverhältnisse der Röhre mit 41 mm He-Druck, lassen sich zunächst mit der BOHRschen Theorie nicht vereinbaren. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 112—19. 4/9. [13/3.] 1919.) BYK.

A. E. H. Tutton, *Monokline Doppelseleniate der Kobaltgruppe.* (Vgl. Philosophical Transactions A. **217**. 199.) Die Arbeit umfaßt die vier Doppelseleniate der Reihe $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, wo M Kobalt bedeutet, u. wo R nacheinander K, Rb, Cs u. NH_4 ist. Zur Darst. der Salze wurde reines Kobaltcarbonat in der berechneten Menge Selensäure gel., die Kohlensäure weggekocht u. filtriert; dann wurde die äquivalente Menge Alkaliseleniat hinzugefügt, wobei im allgemeinen ein kleiner Überschuß von Selensäure zur Erzielung einer klaren Lsg. nötig war. Die Krystallisation wurde aus metastabilen Lsgg. vorgenommen; es wurden so schöne, rubinrote Krystalle aller vier Doppelsalze erhalten. — *Kaliumkobaltseleniat*: Monoklin, holoedrisch-prismatisch. Beobachtet wurden der Achsenwinkel, das Achsenverhältnis, die verschiedenen vorkommenden krystallographischen Ausbildungs-

formen, der krystallographische Habitus, die Spaltbarkeit, die D., die nach der Immersionsmethode mit Gemischen aus Methylenjodid und Bzl. zu 2,530 bei 20°, bezogen auf W. von 4°, erhalten wurde, das Molekularvolumen, die topischen Achsenverhältnisse, die Orientierung des optischen Ellipsoids, der optische Achsenwinkel, die Dispersion der optischen Mittellinien, die Temperaturabhängigkeit des optischen Achsenwinkels, die Brechungsindices, die mit der Temp. abnehmen, die Achsenverhältnisse des optischen Ellipsoids. Die gleichen Bestst. wurden für die anderen drei Doppelsalze vorgenommen. Für das Rb-Salz ist die D. bei 20° 2,837, für das Cs-Salz 3,094, für das NH_4-Salz 2,228.

Der Habitus aller vier Krystalle ist durch starke Entw. des basischen Pinakoids und des klinodomalen Prismas ausgezeichnet, von denen das erste beim K-Salz, das letztere beim Cs-Salz vorwiegt. Das Rb-Salz nimmt eine mittlere Stellung ein, und das NH_4-Salz gleicht ihm. Der monoklinische Achsenwinkel für das Rb-Salz ist annähernd das Mittel desjenigen des K- u. Cs-Salzes; der des NH_4-Salzes nahezu der gleiche wie für das Cs-Salz. Die morphologischen Achsenverhältnisse des Rb-Salzes stehen ebenfalls zwischen denen des K- u. Cs-Salzes. Beide folgen so der Reihenfolge der Atomgewichte u. der Atomzahlen der Alkalimetalle. Die D. wächst mit dem Molekulargewicht, wobei sich die Veränderungen für den Ersatz von K durch Rb und von Rb durch Cs wie 6 : 5 verhalten. Das Molekularvolumen der drei Alkalimetalle nimmt beschleunigt mit dem Atomgewicht oder der Atomzahl zu. Die Molekularvolumina der Doppelseleniate sind größer als diejenigen der Doppelsulfate, wie dies den Atomzahlen von S u. Se entspricht. Der Ersatz von S durch Se wird von einer Vergrößerung des Molekularvolumens um 6,0—6,8 Einheiten begleitet. Bei allen Krystallen zeigt sich vollkommene Spaltbarkeit parallel zum Orthopinakoid. Die Orientierung des optischen Ellipsoids wechselt in gesetzmäßiger Weise beim Übergang von einem Alkalimetall zum anderen; der optische Achsenwinkel nimmt mit der Atomzahl zu. Dies gilt überhaupt allgemein von allen krystallographischen und physikalischen Eigenschaften. Das NH_4-Salz und Rb-Salz stimmen in ihren Eigenschaften nahezu vollständig überein, was auf Identität der Dimensionen in den Elementarzellen des monoklinen Raumgitters zurückgeführt wird. Zur Erklärung wird die BOHRsche Theorie in der von MOSELEY gegebenen Form herangezogen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 156—84. 4/9. [9/5.] 1919.) BYK.

D. Strömholm, *Platotriaminsulfit.* Dem von BIRNBAUM (vgl. LIEBIGS Ann. **76**. 142) aus dem Ammoniumsalz der Trichlorplatosulfosäure mit NH_3 erhaltenen Nd. kommt nicht die Formel des Platotetraminsulfits zu, sondern es ist das *Platotriaminsulfit.* Außer der Analyse beweist das folgendes Verhalten. Durch Einw. von Säure wird nicht eine SO_3-Gruppe, sondern eine NH_3-Gruppe abgespalten, was von dem Platotriaminsulfit, nicht von einem Platotetraminsulfit zu erwarten war. Bei der Oxydation wurden nur Platodiaminverbb. isoliert, die der Transreihe angehören, was durch die Best. der Löslichkeit und durch Darst. des Oxalats nachgewiesen wurde. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 211—14. 1/10. [11/3.] 1919. Upsala, Univ.-Lab.) JUNG.

D. Strömholm, *Platinitetramindisulfit.* Für den aus einer Lsg. von $Cl_2Pt(NH_3)_4\cdot(NO_3)_2$ mit SO_2 erhaltenen Nd. zog CLEVE (Acta Soc. Sc. Upsaliensi [3] **6**. 81) die Formeln $Pt^{II}(NH_3)_4(SO_3H)_2 + 2aq.$ und $Pt^{IV}(NH_3)_4(SO_3)_2 + 2aq.$ in Betracht. Der Vf. hat die Oxydations-, bezw. Reduktionswirkungen die zu oder von dieser Substanz führen bestimmt. Danach ist die Substanz *Platinitetramindisulfit.* Bei der Oxydation der Substanz mit Chromsäure ergab sich eine Komplikation; es wurde ein Chromat des Kations $\begin{pmatrix} OHPt(NH_3)_4 \\ (SO_4) \\ OHPt(NH_3)_4 \end{pmatrix}^{IV}$ erhalten. Beim längeren Erwärmen in

schwefelsaurer Lsg. entstehen Derivate des Kations $[OH(SO)_4Pt(NH_3)_4]^I$. Wenn der Clevesche Versuch mit Derivaten der Rajevskischen Base vorgenommen wurde, erhielt der Vf. Salze von $[(OH)_2(SO_4)Pt_2(NH_3)_8]^{IV}$, wobei die Lsg. nicht sauer wird. Beim Erwärmen in schwefelsaurer Lsg. werden diese Salze in solche des Kations $[(OH)(SO_4)Pt(NH_3)_4]^I$ übergeführt. Auffallend ist, daß bei der Oxydation der Substanz $Pt(NH_3)_4(SO_3)_2$ Prodd. entstehen, in denen eine SO_4-Gruppe zwei Pt bindet. Vielleicht ist dem Platinitetraminsulfit eine polymere Formel zuzuschreiben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 184—90. 1/10. [11/3.] 1919. Upsala, Univ.-Lab.) Jung.

Paul Siebe, *Metallographische Mitteilungen. Die Legierungen: Mangan-Wismut, Mangan-Zink und Mangan-Silber.* Der Vf. setzt die von **Robert S. Williams** an Mangan-Wismut-Legierungen begonnenen u. nicht zu Ende geführten Unterss. fort. Die *Mangan-Wismut-Legierungen* wurden in Haldenwangerschen Schmelzrohren im elektrischen Ofen in Wasserstoffatmosphäre hergestellt, und die Abkühlungskurven aufgenommen. Bis 30% Mn wurde in das geschmolzene Bi, bei höherem Mn-Gehalt wurde Bi in das Mn eingetragen. Die Resultate sind in einer Tabelle und in einem Diagramm wiedergegeben. Die Legierungen neigen sehr zu Unterkühlungen; es fanden sich Unterkühlungen bis zu 10°. Bei Schmelzen mit mehr als 23% Mn bilden sich zwei Schichten, in denen die Krystallisation bei sehr verschiedenen Tempp. vor sich geht. Das Diagramm weist eine Mischungslücke und mehrere Verbb. auf. Bei der mkr. Unters. fanden sich auf einzelnen Schliffen Krystallarten, deren Auftreten auf den Abkühlungskurven der betreffenden Legierungen nicht ausgeprägt war. Das Diagramm ist von 5 Horizontalen durchsetzt; die eutektische Horizontale liegt bei 259°. Die Haltezeiten nehmen mit steigendem Mn-Gehalt rasch ab; von 30% Mn ab beobachtet man ein langsameres Abfallen. Auf der Horizontalen bei 442° steigen die Haltezeiten mit zunehmendem Mn-Gehalt bis 12% Mn schnell an, um dann zunächst schnell, hinterher langsam abzufallen. Auf der Horizontalen bei 597° wächst die Dauer des Haltepunkts bis zu einem Maximum bei 15% Mn, um dann abzunehmen; auf der Horizontalen bei 1043° liegt das Maximum der Haltezeiten bei 85% Mn. Die fünfte Horizontale liegt bei 1252°. Der F. des reinen Mn wird durch Zusatz von Bi im Maximum um 13° erniedrigt. Bei der Erstarrung der Bi-reichen Schmelzen wurde eine starke Ausdehnung beobachtet. Das Diagramm weist auf die Existenz von drei verschiedenen Krystallarten hin. Auf der Schliffebene der Legierung mit 0,5% Mn erkennt man primär ausgeschiedene Bi-Krystalle, zwischen denen ein Bi-reiches Eutektikum vorhanden ist. Die Reguli von 0,8—8% Mn enthalten eine Krystallart, die Ähnlichkeit mit Wetzsteinen hat. Mit wachsendem Mn-Gehalt nimmt die Menge der Wetzsteinkrystalle zu, sie werden größer und erhalten dendritische Anordnung. Um die Wetzsteine herum findet sich im oberen Teil des Regulus das Bi-reiche Eutektikum. In dem Regulus mit 8% Mn tritt, besonders im oberen Teile, eine neue Krystallart als graue Tröpfchen auf. Von 12% Mn an tritt eine neue Krystallart auf, dendritische graue Kreuzchen, die von den grauen Tropfen und Wetzsteinen umhüllt werden. Alle Reguli mit mehr als 23% Mn bestehen aus zwei verschiedenen Schichten. Betreffs der Härte und ihrem Verhalten bei der Bearbeitung ist die obere Schicht dem Mn ähnlich, die untere dem Bi. Die Kreuzchen und Tröpfchen sind erheblich weicher als Mn, aber härter als Bi, während die Wetzsteine nicht wesentlich vom Bi verschieden sind. Am leichtesten an der Luft oxydiert werden die Wetzsteine. Der Ferromagnetismus der Mn-Bi-Legierungen kommt der in Wetzsteinen krystallisierenden Verb. zu. — Zur Unters. der *Mangan-Zink-Legierungen* wurde Zink in ein auf 500° erhitztes Porzellanschmelzrohr eingetragen und in das geschmolzene Zn in erbsengroßen Stücken das Mn gebracht. Die Legierungen von 30 und 40% Mn wurden 10 Minuten bei 750° unter Umrühren erhitzt. War nicht alles Mn gelöst, so wurde der Regulus gepulvert und

nochmals bei 750° erhitzt. Eine Legierung von 50% Mn konnte nicht hergestellt werden, weil die Mn-Stücke bis 950° sich nicht mehr vollständig lösten, und auch durch Einführen von Mn-Pulver in die Schmelze von 40% kein homogener Regulus erhalten wurde. Die Abkühlungskurven von 0—11% Mn zeigen einen Knick und einen Haltepunkt, dessen Zeitdauer proportional mit abnehmendem Zn-Gehalt abnimmt, um bei 11% Mn Null zu werden. Von 11—50% Mn beobachtet man ein Krystallisationsintervall. Durch Mn-Zusatz wird der F. des Mn im Mittel um 3° erniedrigt. Ein eutektischer Punkt liegt bei sehr geringem, nicht näher bestimmtem Mn-Gehalt und 416°. In diesem Punkt schneidet sich die Kurve des Beginns der Krystallisation von Zn mit der Kurve einer Reihe Mn-Zn-Mischkrystalle. Das Mn-ärmste Glied dieser Reihe ist der Mischkrystall mit 11% Mn. Durch Ätzen mit einer Lsg. von 1/2 Mol. HCl im Liter auf den Schliffebenen wird das Kleingefüge der Mn-Zn-Legierungen deutlich entwickelt. In den Legierungen von 0—11% Mn sieht man die hellen Mischkrystalle umgeben von dunkelgeätztem Zn. Legierungen mit mehr als 11% Mn besitzen das typische Feingefüge einer Mischkrystallreihe. Mit wachsendem Mn-Gehalt beobachtet man eine Vergrößerung des Korns in den Legierungen. Durch Zusatz von 2% Mn wird das Zn härter und spröder. Der Regulus mit 20% Mn ist sehr spröde und brüchig. Die Härte nimmt mit steigendem Mn-Gehalt stark zu. Der Regulus von 40% Mn hat nach der Mohschen Skala die Härte 5. — Zur Unters. der chemischen und galvanischen Einwirkungsgrenzen der *Mangan-Silbermischkrystalle* wurde Mn u. Ag in Haldenwangerschen E_2-Rohren zusammengeschmolzen. Um das Entstehen manganreicher Tropfen zu vermeiden, wurden die Schmelzen auf 1300° erhitzt, stark umgerührt und nach dem Abkühlen auf 1000° noch einmal unter Umrühren auf 1300° erhitzt. Beim Ätzen mit konz. HCl beobachtet man, falls die Schmelze nicht gut durchgerührt war, B. von manganreichen Tropfen im oberen Regulus. Ist die Tropfenbildung vermieden, so werden die manganärmeren Glieder der Mischkrystallreihe durch konz. HCl nicht angegriffen. Die Frage, ob die Mischkrystalle homogen sind, läßt sich durch Ätzen mit Goldchlorid entscheiden. Bei ungetemperten Legierungen beobachtet man an einzelnen Stellen ein Netz von Polyedern mit stärkerer Goldabscheidung am Rande; nach 12-stdg. Tempern bei 920° ist die Verteilung des niedergeschlagenen Goldes gleichmäßig. Die getemperten Reguli wurden zu dünnen Blechen ausgewalzt, wobei die Bleche mit 0,26—0,28 Mol. Mn blätterten u. brachen. Ein Teil der gewalzten Legierungen wurden nochmals 8 Stdn. bei 850° getempert, wobei geringe Mn-Mengen aus den Legierungen austraten; diese getemperten Plättchen wurden abgeschmirgelt. Die Resultate der Unterss. über die chemische Resistenz sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Lösung	0,22 Mn	0,24 Mn	0,20 Mn	0,28 Mn
1.	Ag_2SO_4	—	— n. 1 Mon. +	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
2.	$AgNO_3$	—	— n. 1 Mon. +	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
3.	Cu-Acetat	—	—	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
4.	$CuSO_4$	—	—	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
5.	H_2SO_4	—	—	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
6.	$CdSO_4$	—	—	+ n. 2 Tagen	+ n. 2 Tagen
7.	$ZnSO_4$	—	—	(+) n. 14 Tagen	(+) n. 14 Tagen
8.	$FeSO_4$	—	—	(+) n. 14 Tagen	(+) n. 14 Tagen
9.	$PbCl_2$	—	—	(+) n. 2 Tagen	+ n. 2 Tagen

+ deutliche Einw.; (+) nur geringe Veränderung; — unverändert. Die Messung der Spannung von Elementen: 1. Ag | 0,25 Mol. $MnSO_4$ | $AgMn_x$ am Elektrometer und 2. Ag | Ag_2SO_4 gesättigt | 0,25 Mol. K_2SO_4 | 0,25 Mol. $MnSO_4$ | $AgMn_x$ nach der Kompensationsmethode Poggendorffs hatten folgendes Ergebnis.

Die Legierung 0,24 Mol. Mn hat fast die Spannung des Silbers; bei 0,25 Mol. findet eine erhebliche Spannungszunahme statt. Wie zu erwarten war, ist der absol. Betrag der Spannung bei der Kompensationsmethode recht veränderlich, doch ist zwischen 0,24 und 0,26 Mn eine erhebliche Spannungszunahme erkennbar. Die Frage, ob das Mn in den Mischkrystallen mit mehr als 0,25 Mn die Spannung des reinen Mn zeigt, ist nicht zu entscheiden. Das chemische Verhalten macht es wahrscheinlich. Dann wäre kein Grund vorhanden, den gesättigten Mischkrystall, dessen Zus. sehr nahe der Formel Ag_3Mn entspricht, als Mn-Ag-Verb. aufzufassen, was mit dem Gitter der Mischkrystalle in Einklang steht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 161—83. 1/10. [31/5.] 1919. Göttingen, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) Jung.

D. Organische Chemie.

J. Guyot und **L.-J. Simon**, *Einwirkung von Metalloxyden und -hydroxyden und von Erdalkalicarbonaten auf Dimethylsulfat.* Versetzt man eine methylalkoh. Lsg. von Dimethylsulfat mit methylalkoh. KOH bis zur alkal. Rk. gegen Phenolphthalein, so erhält man in 95%ig. Ausbeute einen Nd. von methylschwefelsaurem K. Ebenso wirken Kalk und Baryt in Ggw. von viel W.; die Menge des gleichzeitig gebildeten Sulfats und Methyläthers ist gering. Über Ätzbaryt kann Dimethylsulfat, wie schon Dumas u. Péligot fanden, ohne Veränderung destilliert werden. Auch gebrannter Kalk ist bei 188° fast ohne Einw. Krystallisiertes Bariumhydroxyd und gelöschter Kalk reagieren nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2SO_4 + M(OH)_2 = MSO_4 + (CH_3)_2O + H_2O.$$

Auch methylschwefelsaures Ba wird durch Barythydrat unter B. von flüchtigen Prodd. und $BaSO_4$ zers. Mit PbO, gelbem HgO und mit Ag_2O erfolgt Umsetzung unter B. von Metallsulfat u. Methyläther. Dimethylsulfat bleibt bei rascher Dest. über Erdalkalicarbonate fast unverändert; bei längerer Einw. findet von 140° an folgende Rk. statt: $(CH_3)_2SO_4 + MCO_3 = MSO_4 + CO_2 + (CH_3)_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 534—37. 22/9. 1919.) Richter.

E. Ariès, *Über die Dichte des gesättigten Dampfes des Propylacetats und über die Dichte der Flüssigkeit, welche diesen Dampf aussendet.* Zur Berechnung der molekularen Volumina eines gesättigten Dampfes u. der mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Fl. hatte Vf. die Gleichungen:

$$v_1 = \frac{R T_c}{8 P_c} \Gamma (a + y_1) \text{ und: } v_2 = \frac{R T_c}{8 P_c} \Gamma (a + y_2)$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 714) abgeleitet. Es wird versucht, die Funktion a abzuleiten. Es wird gesetzt $a = a_c + \frac{1 - \tau}{A + B\tau + C\tau^2}$, wo $a_c = \frac{8 P_c v_c}{R T_c} - 2$ ist. Mit Hilfe dieser Formeln werden dann die Molekularvolumina des fl. und des gesättigten gasförmigen *Propylacetats* berechnet. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist befriedigend, ebenso die Übereinstimmung der berechneten (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 932; C. **1919**. III. 417) und der beobachteten Volumdifferenzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 216—19. 4/8. [28/7.] 1919.) J. Meyer.

C. Thomae, *Katalytische Wirkung von Eisenoxyd auf Rohrzucker.* Die Tatsache, daß Rohrzucker nach Berührung mit Tabakasche leicht mit einem Streichholz entflammt werden kann, beruht auf der katalytischen Wrkg. von Eisenoxyd und kann mit trockenem Rost hervorgerufen werden. (Chem.-Ztg. **43**. 747. 30/10. 1919. Gießen-Marburg.) Jung.

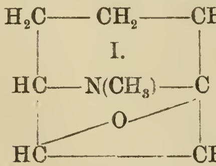
Adolf Sonn und **Ernst Müller**, *Über eine neue Methode zur Umwandlung von Carbonsäuren in Aldehyde.* Die Überführung von Carbonsäuren in Aldehyde wird auf indirektem Wege bewerkstelligt. Die Methode beruht darauf, daß sich in

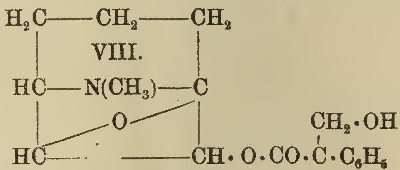
Imidchloriden aus Säureaniliden durch Zinnchlorür in äth. Lsg. (vgl. Dimroth, C. **1907**. II. 313) das Chlor gegen Wasserstoff austauschen läßt. Gibt man die Zinnchlorürlsg. zu einer Lsg. des Imidchlorids in Ä., so bilden sich zunächst zwei Schichten, von denen die untere, dickflüssiger und stärker gefärbt, bald krystallinisch wird. Die gelben bis orangegelben Krystalle sind aller Wahrscheinlichkeit nach die Zinndoppelsalze der Schiffschen Basen; beim Benzanilidimidchlorid würden sie demnach der Formel $(C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5)(HCl \cdot SnCl_2)$ entsprechen. Die Zinndoppelsalze lassen sich durch Erhitzen mit verd. Säuren leicht in die entsprechenden Aldehyde und Anilinsalze spalten. Manchmal gelingt die Zerlegung und die Gewinnung der Aldehyde schon durch Behandlung mit Wasserdampf, wobei die Aldehyde dann auch von diesem mitgeführt werden. — Die Methode wurde erprobt an einer Reihe aromatischer Säuren (*Benzoe-*, *Zimt-*, *p-Oxybenzoe-* und *Trimethyläthergallussäure*). Bei aliphatischen Säuren hat sie noch nicht zum Ziele geführt.

Benzaldehyd. 70 g (4 Mol.) vollkommen trockenes, fein zerriebenes Zinnchlorür werden mit 350 ccm wasserfreiem Äther übergossen, trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis das Salz gerade in Lsg. gegangen ist. Zu dieser Lsg. fügt man 25 g (1 Mol.) frisch dargestelltes Benzanilidimidchlorid in 200 ccm trockenem Äther. Das Zinndoppelsalz bildet ein leuchtend citronengelb gefärbtes Krystallmehl. Ll. in A. unter Zers., unl. in Ä. und k. W. Es schmilzt bei 165° zu einer schaumigen M. erst über 200° zu einer rotbraunen Fl. Es wird durch Wasserdampf leicht gespalten. Ausbeute quantitativ. — *Zimtaldehyd. Zimtanilidimidchlorid* ist in der Kälte eine glasklare, rötlich gefärbte, zähe M., ll. in organ. Lösungsmitteln. Auf 1 Mol. Imidchlorid wurden 3 Mol. Zinnchlorür angewandt. Ohne das Zinndoppelsalz abzutrennen, wird der Kolbeninhalt der Dest. im Wasserdampfstrom unterworfen. Ausbeute an Aldehyd 92% der Theorie. — *p-Oxybenzaldehyd* aus O-Carbäthoxy-p-oxybenzoesäure. — *Carbäthoxy-p-oxybenzanilid*, $C_{16}H_{15}O_4N = C_2H_5OOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Carbäthoxy-p-oxybenzoylchlorid in trockenem Ä. gibt man zu überschüssigem Anilin in Ä. Aus der 5—6-fachen Menge h. A. Farblose, lange, zugespitzte, oft zentrisch verwachsene Nadeln. F. 182° (unkorr.). Ziemlich ll. in h. A., Eg. u. Essigester, fast unl. in Ä. u. W. — *Carbäthoxy-p-oxybenzanilidimidchlorid*, $C_{10}H_{14}O_3NCl = C_2H_5OOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$. Aus h. Lg. farblose, spitze Nadeln. F. 84°. Lll. in h. Ä. und Lg. Wenig beständig; durch Luftfeuchtigkeit in kurzer Zeit in das Anilid zurückverwandelt. Zur Umwandlung in p-Oxybenzaldehyd wird das durch äth. Zinnchlorürlsg. erhaltene Zinndoppelsalz mit 20%ig. H_2SO_4 kurze Zeit erhitzt, die abgeschiedenen bräunlichen Flocken in A. gel. und nach Zusatz von etwas 33%ig. KOH auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe sich klar in W. löste. F. 115—116°. — *Trimethyläthergallussäureanilid*, $C_{16}H_{17}O_4N = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Feine, flache, oft zusammengewachsene, farblose Nadeln. F. 141°. Ll. in h. Aceton, $CHCl_3$ u. Eg., zl. in kochendem A., so gut wie unl. in W. u. Ä. — *Trimethyläthergallussäureanilidimidchlorid*, $C_{16}H_{16}O_3NCl = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$. Kp.$_{13}$ 222—223°. Farblose Fl. Ziemlich ll. in Ä. und Lg.; es krystallisiert daraus in farblosen, langen, zugespitzten Nadeln. F. 106°. Mit äth. Zinnchlorürlsg. ein fein krystallinisches, orangegelb gefärbtes Krystallmehl. Das Zinndoppelsalz ist so gut wie unl. in k. A., in h. Ä., Bzl., Lg. und W. Ll. in h. A., ziemlich l. in h. Essigester. Zur Umwandlung in Trimethyläthergallusaldehyd wenige Minuten mit 20%ig. H_2SO_4 zum Sd. erhitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1927—34. 8/11. [15/9.] 1919. Königsberg i. Pr. Univ.-Lab.) Sonn.

Kurt Heß, *Die Aufspaltung des Scopolins durch den Hofmannschen Abbau und die Aufklärung der Konstitution des Scopolins.* (*IV. Mitteilung über das Scopolin*). (3. Mitteilung s. Hesz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1007; C. **1918**. II. 281.) Unterwirft man die aus dem Scopolinjodmethylat erhältliche krystallisierte

Ammoniumbase dem Hofmannschen Abbau unter vermindertem Druck, so erhält man nahezu quantitativ eine Verb. $C_9H_{15}O_2N$, die als *Pseudo-des-methylscopolin* bezeichnet wird und eine unbeständige tertiäre Base mit zwei doppelten Bindungen darstellt. Bei der Reduktion nimmt sie 4 Atome Wasserstoff auf und geht in das beständige *Tetrahydropseudo-des-methylscopolin*, $C_9H_{19}O_2N$, über. Überträgt man den Hofmannschen Abbau im Vakuum auf die dem Pseudo-des-methylscopolin entsprechende Ammoniumbase, so entsteht eine um eine Methylgruppe reichere, tertiäre Base $C_{10}H_{17}O_2N$, die diese Methylgruppe, wie die Zeiselsche Best. zeigt, an ein Sauerstoffatom gebunden enthält. Sie wird *O-Methylisopseudo-des-methylscopolin* genannt. Destilliert man die Ammoniumbase des Tetrahydropseudo-*des*-methylscopolins unter vermindertem Druck, so erhält man die dem obigen O-Methyläther entsprechende hydrierte Verb., das *Tetrahydro-O-methylisopseudo-des-methylscopolin* (*O-Methyltetrahydroisopseudo-des-methylcopolin*), $C_9H_{21}O_2N$, das sich auch durch Reduktion der methylierten ungesättigten Base gewinnen läßt. — Dem Scopolin, dessen Konstitution bis auf die Anordnung des ätherartig gebundenen Sauerstoffs durch die früheren Unterss. festgelegt ist, muß auf Grund der vorliegenden Verss. die Formel I. zugeschrieben werden. Der Übergang der dem Scopolinjodmethylat entsprechenden Ammoniumbase in das Pseudo-*des*-methylscopolin erfolgt unter Sprengung des Siebenrings, Lösung der Stickstoffgruppe aus der doppelten Verankerung und Erhaltung der Sauerstoffbrücke; die neue Base hat die Formel II. Die Umwandlung der Ammoniumbase des Pseudo-des-methylscopolins in das O-Methylisopseudo-*des*-methylscopolin ist so zu deuten, daß sich die quartäre Base in das tertiäre Amin und Methylalkohol spaltet, und daß sich der Methylalkohol an die Äthylenoxydgruppe anlagert. Der so entstehende mehrwertige Alkohol (III.) ist nicht beständig, sondern spaltet W. unter B. einer neuen Äthylenoxydgruppe ab; an dieser Wasserabspaltung ist die ursprünglich im Scopolin vorhandene Hydroxylgruppe beteiligt. Dem O-Methylisopseudo-*des*-methylscopolin kommt demnach die Formel IV. zu. Entsprechend den ungesättigten Verbb. sind das Tetrahydropseudo-des-methylscopolin durch die Formel V. und das O-Methyltetrahydroisopseudo-*des*-methylscopolin durch die Formel VI. wiederzugeben. — Um das Verhalten des O-Methylisopseudo-*des*-methylscopolins, bezw. seines Tetrahydroderivats beim Hofmannschen Abbau kennen zu lernen, haben die Vff. die





II. $CH_2 : C \cdot CH(OH) \cdot C[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (O-Brücke zwischen C und C[N(CH_3)_2])

III. $CH_2 : C(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C(OH)[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$

IV. $CH_2 : C(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (O-Brücke zwischen CH und C)

V. $CH_3 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (O-Brücke zwischen CH und C)

VI. $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (O-Brücke zwischen CH und C)

VII. $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C[N(CH_3)_3 \cdot OH]CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (O-Brücke zwischen CH und C)

IX. $CH_3 \cdot CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (O-Brücke zwischen CH und C)

über das Jodmethylat des Tetrahydro-O-methylisopseudo-*des*-methylscopolins (VII.) dargestellte Ammoniumbase im Vakuum destilliert. Diese spaltet Methylalkohol ab, der sich aber nicht an die Äthylenoxydgruppe anlagert; es wird unverändertes Tetrahydro-O-methylisopseudo-*des*-methylscopolin zurückgewonnen. — Das Pseudo-des-methylscopolin wird entsprechend den beiden in ihm enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen in zwei diastereoisomeren Racemverbb. erhalten, von denen die eine flüssig, die andere krystallinisch ist. Beide Isomere entstehen in nahezu gleichen Mengen. Die krystallisierte Verb. wird als *α-Pseudo-des-methylscopolin* und die fl. Verb. als *β-Pseudo-des-methylscopolin* bezeichnet. Mit jeder dieser Formen werden die obigen Abbaurkk. durchgeführt, so daß sich zwei Reihen diastereoisomerer Verbb. ergeben. Nach der Hydrierung der beiden Pseudo-*des*-methylscopolinbasen treten entsprechend dem neugebildeten dritten asymmetrischen Kohlenstoffatom noch je ein neues Isomeres hinzu. Auch diese Formen sind als verschiedene Jodmethylate oder als verschiedene Pikrate isoliert worden. — Aus der Scopolinformel leitet sich für das Scopolamin die Formel VIII. ab.

Scopolinjodmethylat, $C_8H_{13}O_2N, CH_3J$. Aus Scopolin u. überschüssigem Methyljodid in A. Erleidet bei 250° keine Veränderung. — Setzt man das Jodid in wss. Lsg. mit frisch gefälltem Silberoxyd um und dampft die wss. Lsg. bei 50° unter 15 mm Druck ein, so erhält man die entsprechende Ammoniumbase als dickfl. Sirup, der beim Stehen fast vollständig in Krystallkugeln strahlig angeordneter Nadeln erstarrt. — Destilliert man die Ammoniumbase unter 12 mm (oder besser bei 2—5 mm), so tritt bei 155—160° (Ölbadtemp.) die Spaltung ein; es destilliert ein ziemlich schwerfl. Öl ($Kp._9$ 118—121°) über, das aus einem Gemisch von *α*- und *β*-Pseudo-*des*-methylscopolin besteht. Die *α*-Verb. scheidet sich bei Zimmertemp., schneller bei Eiskühlung krystallinisch ab. — *α-Pseudo-des-methylscopolin* (III.). Tafeln aus A., Prismen aus PAe.; F. 67—69°; ll. in A. und Ä.; mit W. nicht in allen Verhältnissen mischbar. Gibt in FEHLINGscher Lsg., mit salzsaurem Semicarbazid u. mit salzsaurem Hydroxylamin keine Rk. Mit ammoniakalischer Silberlsg. tritt beim Kochen geringe Abscheidung von kolloidalem Silber ein. Reagiert in wss. Lsg. momentan mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lsg. — *Pikrat*, $C_{15}H_{18}O_9N_4$. Prismatische Nadeln aus A.; F. 152—153°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{18}O_2NJ$. Aus der Base in A. mit Methyljodid. Nadeln; läßt sich aus Aceton umkrystallisieren; F. 248° (Zers.); l. in h. Aceton. — *Benzoylester*. Aus der Base u. Benzoylchlorid in Pyridin. Nadeln aus W.; F. 120°. — *Hydrochlorid des Esters*, $C_{16}H_{20}O_3NCl$. Prismatische Stäbchen mit 3 Mol. Krystallalkohol aus A. + Ä.; verliert beim Trocknen bei 78° unter 15 mm Druck 2 Mol. A.; 1 Mol. A. wird hartnäckig zurückgehalten und entweicht auch nicht bei 100°; F. 214°; sll. in A., unl. in Ä. — *β-Pseudo-des-methylscopolin* (II.). Gelbliches, dickes Öl, das sich sehr schnell verfärbt und nach einigen Tagen im zugeschmolzenen Rohr undurchsichtig wird. $Kp._{15-16}$ 135—140°. Ist gegen FEHLINGsche Lsg. unempfindlich. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlsg. erfolgt mäßige Abscheidung kolloidalen Silbers. Gibt mit Methyljodid ein öliges Jodmethylat. — *Pikrat*. Würfelähnliche Krystalle und kurze, dicke Zylinderkörper; F. 205° (Zers.). — *Tetrahydro-α-pseudo-des-methylscopolin* (V.). Aus *α*-Pseudo-*des*-methylscopolin in Essigsäure mittels Wasserstoffs in Ggw. von kolloidalem Platin. Öl, das bald zu Krystallen (Nadeln) erstarrt, mitunter aber fl. bleibt; $Kp._{30}$ 143—145°; ll. in W., A. und Ä. Entfärbt Kaliumpermanganat in Schwefelsäure erst nach Stunden. Ist optisch inaktiv. — Die Tetrahydroverb. ist ein Gemisch von *zwei stereoisomeren Formen*, die sich in Form ihrer Pikrate trennen lassen. Krystallisiert man das aus der ursprünglichen Base und Pikrinsäure in A. erhaltene Pikrat (F. 162°) aus h. A. um, so scheidet sich zunächst ein *schwer lösliches Pikrat* aus, das in rhombischen Tafeln krystallisiert und bei 182° schm. Aus den Mutterlaugen gewinnt man ein *leichter l. Pikrat*, das

sich auch in rhombischen Gebilden ausscheidet und bei 128° schm. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{22}O_2NJ$. Aus der Base und Methyljodid in A. Krystalle aus A.; F. 209°; wl. in A. — Aus den Mutterlaugen des krystallisierten Jodmethylats wird ein nicht krystallisierender Sirup gewonnen; dieser ist als das Jodmethylat einer Verb. anzusehen, die mit der dem krystallisierten Jodmethylat zugrunde liegenden Base stereoisomer ist. — *Tetrahydro-β-pseudo-des-methylscopolin* (V.). Aus dem β-Pseudo-*des*-methylscopolin in Essigsäure mittels Wasserstoffs in Ggw. von kolloidalem Platin. Schwach gelbstichiges, dickes Öl; $Kp._{27}$ 133—140° (größtenteils bei 135°). Ist gegen Kaliumpermanganat in Schwefelsäure beständig. Ist höchst wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Stereoisomeren. Sein Jodmethylat ist ein Öl. — *O-Methyltetrahydroiso-α-pseudo-des-methylscopolin*, *Tetrahydro-O-methyliso-α-pseudo-des-methylscopolin* (VI.). Man setzt das krystallisierte Jodmethylat des Tetrahydro-*α-des*-methylscopolins in W. mit Silberoxyd um und destilliert die erhaltene Ammoniumbase unter 17 mm Druck, oder man reduziert O-Methyliso-α-pseudo-*des*-methylscopolin in Essigsäure mit Wasserstoff in Ggw. von kolloidalem Platin. Dickes Öl; $Kp._{17}$ 122—125°; ll. Beim Stehen tritt teilweise Krystallisation ein; das ursprüngliche Öl ist wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren. Die ölige Base ist gegen Kaliumpermanganat in Schwefelsäure beständig. — *Pikrat*, $C_{16}H_{24}O_9N_4$. Krystalle; F. 163°. — *O-Methyltetrahydroiso-β-pseudo-des-methylscopolin* (VI.). Man setzt das Jodmethylat des Tetrahydro-β-pseudo-*des*-methylscopolins mit Silberoxyd um und destilliert die erhaltene Ammoniumbase unter 5 mm Druck, oder man reduziert O-Methyliso-β-pseudo-*des*-methylscopolin in Essigsäure mit Wasserstoff in Ggw. von kolloidalem Platin. Öl; $Kp._{28}$ 126—130°; reagiert mit Kaliumpermanganat in Schwefelsäure erst nach mehreren Stunden. — *Pikrat*, $C_{16}H_{24}O_9N_4$. Lanzettförmige Nadeln aus A.; F. 182—183°, bezw. 183—184°. — *Chloroplatinat*. Sechsseitige Polygone; F. 200° (Zers.). — Führt man die aus dem Gemisch der beiden Pseudo-*des*-methylscopoline dargestellten Jodmethylate mittels Silberoxyds in die quartären Ammoniumbasen über und destilliert das Gemisch dieser Basen im Vakuum, so erhält man eine stickstofffreie *Verb.* $C_7H_8O_2$ und ein Gemisch der beiden O-Methylisopseudo-*des*-methylscopoline (s. u.), das ein in Nadeln krystallisierendes Pikrat vom F. 142—143° (trübe Schmelze) gibt. — *Verb.* $C_7H_8O_2$. Fruchtätherartig riechendes Öl; $Kp._{11}$ 88—92°; färbt sich beim Aufbewahren gelb und scheint sich zu polymerisieren; ist gegen Permanganat sehr empfindlich und lagert Wasserstoff mit großer Geschwindigkeit an. — *O-Methyliso-α-pseudo-des-methylscopolin* (IV.). Man setzt das krystallisierte Jodmethylat des α-Pseudo-*des*-methylscopolins mit Silberoxyd um und destilliert die erhaltene Ammoniumbase unter 14—15 mm Druck. Schwach gelb gefärbtes Öl; $Kp._{14}$ 123°; reagiert energisch mit Kaliumpermanganat in Schwefelsäure. — *O-Methyliso-β-pseudo-des-methylscopolin* (IV.). Aus dem Jodmethylat des β-Pseudo-des-methylscopolins durch Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgende Dest. der Ammoniumbase unter vermindertem Druck. Gelbstichiges, dickes Öl; $Kp._{28}$ 140°; mischbar mit W.; ll. in A., Bzl. und Ä.; reagiert sofort mit Kaliumpermanganat in Schwefelsäure. — Beim Erhitzen des *α-Pseudo-des-methylscopolins* mit einer bei 0° gesättigten Lsg. von Bromwasserstoff in Eg. im Rohr auf 98—110° erfolgt weder eine Anlagerung von Bromwasserstoff an die Äthergruppe, noch eine solche an die beiden doppelten Bindungen, zum Teil verharzt die Base bei dieser Rk., zum Teil bleibt sie unverändert und wird in Form ihres *bromwasserstoffsauren Salzes*, $C_9H_{16}O_2NBr$, zurückgewonnen, das einfacher durch Eindunsten der mit Bromwasserstoff neutralierten wss. Lsg. der Base im Exsiccator erhalten wird, aus Eg. in Prismen und rechteckig begrenzten Zylindern krystallisiert und bei 250° schm. — Das Tetrahydro-O-methylisopseudo-β-des-methylscopolin gibt mit Methyljodid in A. ein öliges Jodmethylat. Führt man dieses mit Silberoxyd in die Ammoniumbase über u. destilliert letztere

unter 18 mm Druck, so erhält man in der Hauptsache Methylalkohol und unveränderte tertiäre Base; daneben entsteht in geringer Menge ein stickstofffreies, öliges Prod., das sich nach einiger Zeit verfärbt und mit Permanganat in Schwefelsäure sofort reagiert. — In den beiden Tetrahydro-O-methylisopseudo-des-methylscopolinen lassen sich nach der Zeiselschen Methode Methylgruppen nachweisen, die demnach an Sauerstoff gebunden sind. Die Methoxylzahlen sind aber niedriger, als sie die Theorie erfordert. Der Grund hierfür ist bei der Verb. der α-Reihe wahrscheinlich die Beimengung eines Körpers, dem voraussichtlich die Formel IX. zukommt. In der β-Reihe dürfte die nur wenig zu niedrig gefundene Methoxylzahl auf die Anwesenheit von geringen Mengen der Verb. der α-Reihe zurückzuführen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1947—75. 8/11. [11/8.] 1919. Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Schmidt.

Kurt Heß und **Fritz Merck**, *Über Ormosin und Ormosinin, zwei neue Alkaloide aus Ormosia dasycarpa.* Die Vff. haben das von E. Merck aus den Früchten der Ormosia dasycarpa Jacks. isolierte *Ormosin* eingehend untersucht u. aus der Droge ein zweites Alkaloid, das sie *Ormosinin* nennen, gewonnen. Zur Darst. der Alkaloide zieht man die zerkleinerten Samen mit A. erschöpfend aus, dunstet die alkoh. Lsgg. bei möglichst tiefer Temp. zum Sirup ein, extrahiert den Rückstand mit W., macht die filtrierte wss. Lsg. mit Ammoniak alkalisch und schüttelt mehrmals mit Ä. aus. Die äth. Lsgg. werden durch Zugabe von pulverisierter Soda von sauren Bestandteilen befreit und bei möglichst tiefer Temp. auf etwa 10% des ursprünglichen Volumens eingedampft. Bei weiterem freiwilligem Verdunsten scheiden sich aus dem Rückstand Krystalle ab, die durch Behandeln mit einem Gemisch von Ä. und PAe. von pflanzlichen Fetten und amorphen Basen befreit werden. Der krystallinische Anteil wird mit absol. A. aufgenommen. Hierbei bleibt das Ormosinin ungelöst. Aus der konz. alkoh. Lsg. gewinnt man durch Zugabe von W. das Ormosin. — *Ormosin*, $C_{20}H_{33}N_3$. Prismenförmige Nadeln aus Ä.; krystallisiert mit 3—4 Mol. W., die im Vakuum über Schwefelsäure unter B. einer zähen Masse abgegeben werden. Gibt wasserhaltig bei 85—87° eine durch Wassertropfen getrübte Schmelze, die oberhalb 100° klar wird. Sll. in A. und Chlf., weniger l. in Ä., unl. in W. — *Pikrat*, $C_{20}H_{33}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystallpulver; schmilzt bei 178° unter langsamem vorhergehendem Sintern, Weichwerden und Aufschäumen; unl. in W. und A. — *Jodmethylat*, $C_{24}H_{45}N_3J_2$. Aus Ormosin und CH_3J in A. Nadeln aus A.; Prismen aus W.; wl. in k., ll. in h. W. — *Goldsalz des Chlormethylats.* Gelber Nd.; beginnt bei 90° sich zu verändern. — *Ormosinin*, $C_{20}H_{33}N_3$. Würfel und Prismen; F. 203—205°; sll. in Chlf., wl. in Ä., fast unl. in A. u. W. — *Pikrat*, $C_{32}H_{39}O_{14}N_9 + 4H_2O$. Krystallinisch; verschmiert beim Erhitzen; unl. in W. und A. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{36}N_3J$. Aus Ormosinin und CH_3J. Nadeln aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1976—83. 8/11. [15/9.] 1919. Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Schmidt.

Kurt Heß und **Hermann Mohr**, *Über das Cevin und Sabadinin.* Gelegentlich einer Unters. über die Alkaloide des Sabadillsamens machten die Vff. die Beobachtung, daß das Cevin und das Sabadinin sich sehr ähnlich sind. Eine eingehende vergleichende Unters. hat die Identität beider Verbb. ergeben; dem Sabadinin kommt die Zus. $C_{27}H_{43}O_8N$ (früher $C_{27}H_{45}O_8N$) zu. — *Sabadinin, Cevin*, $C_{27}H_{43}O_8N$. Aus seinem Sulfat durch Barytwasser u. Ausschütteln mit Chlf. oder durch verd. Kalilauge u. Zerlegung des K-Salzes in wss. Lsg. durch Kohlensäure. Tafeln aus W.; krystallisiert, wie Freund und Schwarz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 802; C. **99**. I. 1081) für das Cevin angeben, mit 3½ Mol. W. und schm. bei 110° (Blasenbildung). — *Bisulfat*, $C_{27}H_{43}O_8N, H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle aus W.; beginnt bei 210° sich zu färben; schm. bei 250° (Zers.). Verliert das Krystallwasser bei 78° unter 15 mm Druck. Das von Merck (Arch. der Pharm. **229**. 168)

see errata v. 91² p. 1128

beschriebene Sulfat mit 3 Mol. W. konnte nicht erhalten werden. — *Kaliumsalz*, $C_{27}H_{42}O_8NK + KO \cdot C_2H_5$. Aus Sebadinin, bezw. Cevin in A. durch alkoh. KOH. Nadeln; F. 232—233°, bezw. 234—235° (Zers.). — *Hydrochlorid*, $C_{27}H_{43}O_8N, HCl$. Wasserfreie Nadeln; F. 247°. Nach Freund und Schwarz krystallisiert das salzsaure Cevin mit 2 Mol. W., nach Merck das salzsaure Sebadinin mit 4 Mol. W. Von einer Nachprüfung dieser Unstimmigkeit wurde abgesehen, da die von den Vff. aus Sebadinin u. Cevin dargestellten Hydrochloride übereinstimmen. — *Golddoppelsalz*, $C_{27}H_{44}O_8NCl_4Au$. Das aus Sebadinin dargestellte Salz schm. bei 162° (Zers.), das aus Cevin dargestellte bei 167—168° (Zers.). — *Monobenzoylverb.*, $C_{34}H_{47}O_9N$. Aus Cevin oder Sebadinin, Benzoylchlorid und NaOH. Flocken aus A. + W.; schm. bei 195° unter Blasenbildung nach vorherigem Sintern zu einer gelben M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1984—88. 8/11. [15/9.] 1919. Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Schmidt.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

F. Elze, *Öl einer Menthaart.* Aus der Unters. eines Öles einer französischen Menthaart, die wenig Menthol und viel Pulegon enthielt, geht hervor, daß die Pflanze ein Bastard von Mentha Piperita und Pulegium zu sein scheint. (Chem.-Ztg. **43**. 740. 28/10. 1919.) Jung.

F. Elze, *Deutsches Rosenextraktöl.* Ein aus Centifolien mittels leichtflüchtigen Lösungsmitteln zu 0,015% gewonnenes Öl ($D.^{20}$ 0,9894, $\alpha_{100} = +0° 6'$, SZ. 3,15, EZ. 2,9, AZ. 317,5, E. +13°) bestand hauptsächlich aus Phenyläthylalkohol, daneben aus Geraniol, Citronellol, Nerol und Farnesol. (Chem.-Ztg. **43**. 747. 30/10. 1919.) Jung.

Eugen Seel, *Beiträge zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie der Aloe. I. Mitteilung: Über Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Alkalipersulfaten.* Entsprechend der Darst. des Extract. Aloes erscheint es zweckmäßig die pharmakologisch wirksamen Bestandteile der Aloe einzuteilen in 1, die wasserlöslichen, krystallisierbaren Bestandteile = Aloin, 2, die wasserlöslichen, amorphen Bestandteile = Aloetin, 3. die in k. W. unl. Bestandteile = Rohharz und 4. das Emodin. Die Oxydation des Aloins mit Alkalipersulfat führt nur in konz. oder verd. H_2SO_4 zu Derivaten des Anthrachinons, hingegen findet sich unter den Einwirkungsprodd. von Alkalipersulfat auf Aloin in wss. Lsg. ohne Zusatz von H_2SO_4 meist nur etwas Emodin-Methyltrioxyanthrachinon. Die Oxydation des Aloins mit Alkalipersulfat verläuft am glattesten unter Oxydation des Zuckerrestes zu Kohlensäure und teilweiser Oxydation des Anthrachinonrestes in sehr verd. wss. Lsg. bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbad unter lebhaftem Farbenwechsel von anfangs gelb zu einer schließlich farblosen Lsg. bis zur Ausscheidung eines in verd. Säuren und in W. unl. gelbroten Reaktionsprod., das je nach der Schnelligkeit der Rk. und der angewandten Menge Persulfat entweder ausschließlich aus Puraloin I, $C_{12}H_{10}O_6$, oder außerdem noch aus dem hiervon durch die Löslichkeit in 96%ig. A. unterschiedenen Puraloin II, $C_{13}H_{12}O_6$, besteht. Die beiden Puraloine, die nur durch wiederholte Umfällung der alkoh. oder essigsauren Lsgg. mittels W. oder Ä. bis auf hartnäckig anhaftende Mineralbestandteile rein erhalten werden können, sind amorphe, rote bis braunrote Pulver, die, noch teilweise hydriert, in Alkalien und konz. Säuren mit roter bis braunroter Farbe l. sind, aber durch Säuren nicht gespalten, sondern in ein schwarzes Pulver verwandelt werden. Da durch Einw. von HNO_3, Na_2O_2 und Caroscher Säure keine Anthrachinonderivate entstehen, dürften sie als Naphthalin- und Naphthochinonderivate der vermutlichen Konsti-

tution einer Dihydromethyldioxynaphthochinoncarbonsäure, bezw. einer Dihydromethyldioxynaphthochinonessigsäure aufzufassen sein.

Die Oxydation der unter der Bezeichnung Aloetin zusammengefaßten wasserlöslichen, amorphen Bestandteile der Aloe führt allerdings nicht so glatt wie beim Aloin und ohne den entsprechenden Farbenwechsel der Lsg. unter B. größerer Mengen von Nebenprodd. zu den gleichen Puraloinen, wobei im allgemeinen der Anteil des gebildeten Puraloins II größer ist. Ebenso werden durch Behandlung des in h. W. gel. Rohharzes mit erwärmter Alkalipersulfatlösung neben harzigen, dunkelbraunen bis schwarzen Ausscheidungen Oxydationsprodd. aus einem Gemisch wechselnder Mengen der beiden Puraloine erhalten. Da bei der Behandlung des Aloins mit Persulfat oder CAROscher Säure unter zu starker Erwärmung des Reaktionsprod., sowie beim raschen Eindampfen des Extrakt. Aloes eine Verharzung beobachtet wird, scheint das Rohharz der Aloe neben dem eigentlichen Reinharze, bezw. den Harzalkoholestern der Zimt- u. Paracumarsäure aus den durch Spaltungs- und Oxydationsvorgänge bei der Gewinnung veränderten vorher wasserlöslichen Teilen der Aloe zu bestehen, deren Menge von der auf künstliche oder natürliche Weise vorgenommenen Eindickung des Aloesaftes abhängig ist. Die pharmakologische Prüfung der Puraloine hat deren gelinde, aber unzuverlässige Abführwrkg. in Einzelgaben von 0,50—2,0 g ergeben.

Experimentelles mit **Beisswenger.** *Puraloin* I, $C_{12}H_{10}O_6$, aus 1 Tl. Aloin und 4 Tln. Ammonium- oder Kaliumpersulfat in W. bei langsamem Erwärmen; unl. in 96%ig. A., Ä., Chlf., Aceton, Bzn., Toluol, l. in Phenol, Pyridin, ferner in wss. Aceton und A., besonders in der Wärme, aus deren Lsgg. es durch Säuren als feines, gelbrotes Pulver wieder abgeschieden wird. Schwärzt sich beim Erhitzen auf 230—240°, zers. sich bei 340—350°, ohne zu schm. Puraloin II, $C_{13}H_{12}O_6$, l. in 96%ig. A., wird von den geringen Nebenprodd. der Rk. durch Ausziehen mit Ä. oder Chlf., von Puraloin I durch 96%ig. A. getrennt. — *Acetylpuraloin* I, $C_{12}H_7O_6(CH_3CO)_3$—H_2O, aus Puraloin I auf üblichem Wege unter Wasserabspaltung amorph, l. in wss. Aceton, verd. A., unl. in Ä., Bzl., Toluol, k. NaOH; sintert bei 180—190°. — *Acetylpuraloin* II, wahrscheinlich $C_{13}H_{10}O_6(CH_3CO)_2$, braun, verändert sich beim Erhitzen bis auf 300° nicht. — *Benzoylpuraloin* I, nach den gefundenen Werten in der Mitte zwischen einer Di- und Tribenzoylverb., aus Puraloin I nach SCHOTTEN-BAUMANN, gelbes bis rötlichgelbes, amorphes Pulver durch Ausfällung der Lsg. in Essigester und Aceton mit Lg. und A.; l. in Essigester, Aceton, Chlf., zers. sich beim Erhitzen über 200°. — *Benzoylpuraloin* II, $C_{13}H_{10}O_6(C_6H_5CO)_2$, aus Puraloin II u. Benzoylchlorid in Pyridin, amorphes, rötlichgelbes Pulver durch Umfällen der Chlf.-Lsg. mit Lg.; l. in Chlf. u. konz. H_2SO_4, wl. in Eg., unl. in A., Ä., Bzl., Toluol. Sintert bei 220°, verkohlt bei höherer Temp. *Monobrompuraloin* I, $C_{12}H_9O_6Br$, und Monobrompuraloin II, $C_{13}H_{11}O_6Br$, aus Puraloin I, bezw. II und Br in 80%ig. Eg. in der Wärme, amorphe, ockergelbe Flocken durch Fällung der alkoh. Lsg. mit Ä., wl. in konz. A., Aceton, Eg., nach Zusatz von etwas W., unl. in Ä., Lg., Bzl., Toluol. Die Lsgg. in NaOH, Soda, Ammoniak sind rotbraun, in konz. H_2SO_4 dunkelbraun. Färben sich beim Erhitzen über 200° allmählich dunkel. (Arch. der Pharm. **257**. 212—24. 9/7. 225—28. 4/10. [13/3.] 1919. Pharm. Inst. Stuttgart.) MANZ.

L. Rosenthaler, *Beiträge zur Blausäurefrage.* Druckfehlerberichtigung zu einer früheren Mitteilung (Schweiz. Apoth.-Ztg. **57**. 267; C. **1919**. III. 274). (Schweiz. Apoth.-Ztg. **57**. 570. 25/9. 1919.) MANZ.

H. Hérissey, *Über die Konservierung des oxydierenden Ferments bei den Pilzen.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **20**. 241—45. 16/10. [Juli.*] 1919. — C. **1919**. III. 681.) SPIEGEL.

Oberstein, *Über einige seltenere Luzerne- und Wollklettenbeischlüsse.* Es wird auf einige Beimengungen aufmerksam gemacht, die Schlüsse auf die Herkunft des

betreffenden Saatgutes zulassen. (Landw. Jahrbb. **53**. 627—34. Juli 1919. Breslau, Saatstelle d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Schlesien.) Volhard.

A. Tschirch, *Der Anbau der offizinellen Rhabarberarten in Europa.* III. *Die Chemie des Rhabarbers.* Die wirksamen Substanzen des an dem eigenartigen, auf dem Gehalt an Rheosmin beruhenden Geruch erkenntlichen chinesischen Rhabarbers setzen sich aus den die Abführwrkg. bedingenden gefärbten Anthraglykosiden, den Zuckeräthern mehrerer Anthrachinonderivate (Rheumemodin u. seine Monomethyläther, Aloeemodin, Isoemodin, dann Chrysaphanol, Rhein) u. den adstringierenden, tonisch wirkenden, die stopfende Wirkung großer Gaben bedingenden farblosen Tannoglykosiden, den Zuckeräthern insbesondere der Gallus- und Zimtsäure, zusammen. Von den unter sich ungleichwertigen Anthrachinonderivaten wirken die Emodine schon in sehr geringen Dosen abführend. Die Rhabarberarten der Rhaponticumgruppe (Rheum Rhaponticum, sibirischer, bucharischer, Tientsin-, Anamrhabarber, Radix Rhei gallici) enthalten neben Rhabarberon, Emodinmonomethyläther, Chrysorhapontin, Chrysopontin und Chrysophansäure einen im echten chinesischen Rhabarber nicht vorhandenen Bestandteil, das Rhaponticin (Rhapontin, Ponticin), ein farbloses, in Ä. unl., nicht zur Tannoglykosidgruppe gehöriges Glykosid. Für Kulturverss. erscheinen insbesondere der Mönchsrhabarber, Rumex Alpinus, und der in Bern kultivierte Rheum palmatum var. tanguticum empfehlenswert, dessen Rhizom sich als vollwertig erwies. (Heil- u. Gewürzpfl. **3**. 10—11. Juli 1919. Bern.) Manz.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Friedrich Boas, *Über Pilzkolonien mit spiraligem Wachstum.* Die von E. Pringsheim (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **48**. 513) beschriebene Kolonienform scheint eine bei Pilzen weitverbreitete Erscheinung zu sein. Vf. gibt die Abbildung solcher Kolonien bei einer Riesenkultur von *Oidium lactis* auf Würzegelatine, wobei auch eine gegenseitige Hemmung benachbarter Kolonien an den Berührungspunkten bemerkenswert ist. Besonders deutlich fand er spiraliges Wachstum in jungen Kulturen von *Penicillium brevicaule*, ferner fand er es in solchen von *Rhizopus nigricans* u. bei Arten von *Pseudomonilia.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **49**. 412. Akad. Weihenstephan, Botan. Lab.) Spiegel.

R. Lehmann, *Caragheen als Nährboden für Bakterien und Pilze an Stelle von Agar.* Eine klare Gallerte erzielt man, wenn man 5 g Caragheen in 100 g destilliertem W. $^1/_2$—1 Stde. unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt, nach Ersatz des verdampften W. und nochmaligem Erhitzen im Dampftopf durch ein gewöhnliches Filter oder durch Watte filtriert. Bequemer und in bezug auf Ausbeute besser ist es, einen 1- bis 2%ig. Auszug in gleicher Weise herzustellen u. ihn einzudampfen, bis eine Probe beim Erkalten die gewünschte feste Gallerte liefert. Schon ohne Zusatz von Nährlsg. vermochte die Gallerte durch Luftinfektion angeflogene Bakterien und Pilzkeime zu regem Wachstum zu bringen. Parasitische wie saprophytische Pilze, Mucoraceen, Fusarium- und Gloeosporiumarten zeigten lebhafte Entw. ohne Verflüssigung des Nährbodens. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **49**. 425—26. 22/10. 1919. Bonn-Poppelsdorf, Pflanzenschutzstelle an d. Landwirtschaftl. Akademie.) Spiegel.

Rudolf Lieske, *Zur Ernährungsphysiologie der Eisenbakterien.* Wie Verss. mit *Leptothrix ochracea* zeigen, ist die Eisen- oder Manganspeicherung für die Ernährung der Eisenbakterien nicht so bedeutungslos, wie Molisch annahm. In einer genügend verd. Abkochung alter Blätter zeigte Leptothrix kein merkliches Wachstum, wenn Mn und Fe fehlten, aber lebhafte Entw., sobald Gelegenheit zur Speicherung dieser Metalle gegeben wurde. Vf. nimmt an, daß die Metallspeicherung die Energiequelle darstellt, die eine Assimilation des sonst nicht verwert-

baren C der Blätterabkochung ermöglicht. — Für die Kultur des Organismus ist ein Nährboden von 10 g Agar und 0,1 g Manganacetat in 1000 ccm destilliertem W. sehr geeignet. Für die Mn-Speicherung scheint der katalytische Einfluß von schon ausgefälltem Mn erforderlich. Gutes Wachstum wurde auch in einer Nährlsg. beobachtet, die von C-Verbb. nur anorganische Carbonate enthält. Dabei ist, besonders für die Speicherung von Mn, die CO_2 der Luft von Bedeutung, ebenso bei den Kulturen im Blätterdekokt. Diese Beobachtungen und solche über das natürliche V. der Leptothrix machen direkte Assimilation von freier CO_2 wahrscheinlich. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **49**. 413—25. 1 Tafel. 22/10. 1919. Heidelberg.) SPIEGEL.

Heinrich Zikes, *Über den Einfluß der Temperatur auf verschiedene Funktionen der Hefe.* 1. Teil. Vf. beabsichtigt, nach der ihm zugänglichen Literatur u. eigenen Unterss. ein übersichtliches Bild über die oben genannten Beziehungen zu geben. In der vorliegenden ersten Mitteilung werden die Einflüsse auf folgende Funktionen behandelt: 1. Vegetatives Wachstum, Sproßvermögen u. Generationsdauer; dabei zeigten alle vom Vf. untersuchten Hefen eine Anpassung an jene Tempp., bei denen sie vorher gezüchtet wurden, bei im übrigen wechselnder Temperaturempfindlichkeit. Kalthefen zeigen bessere Anpassung an höhere Tempp., als Warmhefen an niedere. — 2. Sporenbildung. Hierfür liegen die Minima durchschnittlich um 3—4° höher, als diejenigen für die Sprossung, während die Maxima größere Unterschiede aufweisen; nur *Zygosaccharomyces Barkeri*, bei dem die Minima der Sprossung und der Sporenbildung abnorm hoch liegen, hat beide, und ebenso die Maxima, auf gleicher Temperaturhöhe. Die Optima liegen allgemein den Maximaltempp. bedeutend näher als den Mindesttempp. Bei zwei Hefearten, einer wilden Hefe und der Hefe Johannisberg II, wurde festgestellt, daß vorherige kalte Züchtung unter sonst gleichen Umständen leichtere u. raschere Sporulation bedingt, als warme. — 3. Hautbildung. Die Mindesttemp. hierfür liegt bei allen untersuchten Hefen bei ca. 6°, die Höchstemp. über 30°, bei einigen ziemlich bedeutend darüber, so bilden *Mycoderma cerevisiae* u. *Monilia candida* noch bei 37° Häute, letztere bei 42°, bei welcher Temp. sie noch gedeiht, nicht mehr. Einige Arten zeigten bei 25°, andere bei 30° stärkere Hautbildung. — 4. Fettbildung wurde auf Würzeagar + 2% Maltose an *Sacch. Frohberg*, *Mycoderma cerevisiae*, *Chalara Mycoderma*, *Torula alba* und *Willia anomala* verfolgt mit dem Ergebnis, daß sie bei Tempp. unter 12—15° in sehr geringem Maße und erst nach längerer Zeit eintritt, bei 20 bis 30° kräftiger und schneller. Zuweilen wurde beobachtet, anscheinend häufiger bei niederen Tempp., daß, nachdem sich bereits größere Granula durch Fusionierung kleinerer gebildet haben, noch nachträglich weitere kleinere Granula entstehen. — 5. Glykogenbildung. Bei zwei Brauereiunterhefen fand Vf. bei 25° früheres Auftreten, aber auch früheres Verschwinden des Glykogens als bei 8°. Eingehender wurden die Verhältnisse bei den unter 4. genannten Arten untersucht. Mycoderma, Torula und Willia zeigten nur sehr schwache Befähigung zur B. von Glykogen. Die Frohberghefe bildete es bei 30° bereits nach 24 Stunden reichlich, bei 20° erst nach 4 Tagen in stärkerem Grade, bei 10 u. 37° in geringerem. Bei Chalara scheint die Temperatur von geringerer Bedeutung zu sein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **49**. 353—73. 22/10. 1919. Wien, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. [II. Folge, Nr. 124].) SPIEGEL.

L. Dienes, *Beobachtungen über das serologische Verhalten der giftarmen Dysenteriestämme. Auf Grund von Untersuchungen in Gemeinschaft mit* **P. Nagy** *und* **R. Levin**. Wie in der Paratyphus B-Gruppe (vgl. DIENES u. WAGNER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **87**. 157; C. **1919**. I. 105), führt der CASTELLANIsche Vers. auch bei den Dysenteriestämmen zu einheitlichen Ergebnissen, Einteilung in gut definierte Gruppen, unter denen auch die Prüfung der Agglutinationshöhe

trotz weitgehender Verwandtschaft ausgesprochene Unterschiede zeigt. Regellose Variation der serologischen Eigenschaften u. Übergangsformen waren auch zwischen den nahestehenden Gruppen nicht aufzufinden. Von den gefundenen Hauptgruppen fallen zwei mit den Gruppen A u. D von Kruse, von den Nebengruppen eine mit dessen Nebengruppe H zusammen. Stämme, die Kruses Gruppe E zugehören, wurden nicht gefunden. Von den anderen Nebengruppen der Vff. konnte nicht festgestellt werden, ob sie mit Kruseschen Gruppen zusammenfallen oder nicht. — Zur Identifizierung der Stämme sollen die agglutinierenden Kaninchensera der bis jetzt erkannten oder doch später bekannt werdenden Hauptstämme verwendet werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**. I. 456—73. 23/10. [26/2.] 1919. Budapest, Hygien. Inst. d. Univ.) Spiegel.

Gustav Felsenreich, *Über ein Verfahren der kulturellen Elektion von Paratyphus B-Bacillen auf stark alkalischem Nährboden.* Der Paratyphus B-Bacillus erträgt hinsichtlich seines Wachstums eine relativ sehr hohe Alkalescenz des Nährsubstrates und wächst auch auf stark alkalischen Nährböden in recht typischer Form. Auf den stark alkalischen Platten wird das Wachstum der Begleitbakterien (Bac. coli u. andere Saprophyten des Darminhaltes) völlig oder fast völlig gehemmt, so daß der Nährboden als ein für Paratyphus B-Bacillen elektiver bezeichnet werden kann. Die Wahl von KOH zur Alkalisierung des Nährsubstrates gibt günstigere Resultate als die von NaOH, weil einerseits das Wachstum des Paratyphus B-Bacillus dort günstigere Verhältnisse findet, andererseits die Zurückdrängung der Begleitbakterien eine besonders intensive ist. Durch die hemmende Wrkg. des alkalischen Nährbodens auf die Begleitbakterien spielt deren Menge in einem Untersuchungsmateriale keine Rolle hinsichtlich des Angehens der Paratyphus B-Bacillen, deren Kolonienzahl auf den Ausstrichplatten lediglich von dem Gehalte des Untersuchungsmaterials an dieser pathogenen Keimspezies abhängt. Ältere, nicht mehr typisch auf gewöhnlichen Nährsubstraten wachsende Laboratoriumsstämme von Paratyphus B lassen sich durch Passage auf den alkalischen Platten in normal wachsende leicht überführen. Für die praktische Verwendung bietet der stark alkalische Nährboden wesentliche Vorteile. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 88—108. 15/8. 1919. K. u. K. bakteriol. Feldlab. Nr. 33 der K. u. K. Salubritätskomm. Nr. 5 der Isonzoarmee.) Borinski.

W. Pfeiler und **F. Engelhardt**, *Zeigt der Ferkeltyphusbacillus (Bac. Voldagsen Dammann und Stedefeder) ein labiles biochemisches und agglutinatorisches Verhalten?* Der genannte Bacillus, den Pfeiler u. Kohlstock (Berl. tierärztl. Wchschr. **1913**. Nr. 12) in Übereinstimmung mit Dammann u. Stedefeder für den Erreger einer besonderen, nur die Ferkel befallenden, von der gewöhnlichen Schweinepest verschiedenen Krankheit halten, soll nach der Uhlenhuthschen Schule nur eine Mittelstufe zwischen Paratyphus B-Stämmen und gelegentlich aus Schweinen gezüchteten ähnlichen, durch Paratyphus B-Serum aber nicht agglutinierbaren sein und schon beim Umzüchten auf Agar sich in einen mit Paratyphus B fast identischen Stamm umwandeln. Vff. haben nun die Eigenschaften des Ferkeltyphusbacillus auch bei längerer Umzüchtung mit denen des echten menschlichen Paratyphus B-Bacillus u. denen des Bac. suipestifer Kunzendorf verglichen u. finden dabei die selbständige Stellung des ersten bestätigt. Er besitzt besondere biochemische u. serologische Eigenschaften, die durch dauernde Umzüchtung auf künstlichen Nährböden in keiner biologisch beachtenswerten Weise verändert werden. Kein Stamm brachte je Neutralrotagar zur Aufhellung, und die Agglutinationshöhe gegenüber echtem Paratyphus B-Serum wurde bei Umzüchtung nicht höher, sondern niedriger. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**. I. 434—46. 23/10. [18/2.] 1919. Bromberg, Kaiser Wilhelms-Inst. f. Landwirtschaft, Abt. für Tierhygiene.) Spiegel.

R. Doerr und **R. Pick**, *Das Verhalten des Fleckfiebervirus im Organismus des Kaninchens.* Es sollte untersucht werden, ob das Kaninchen für Fleckfieber empfänglich ist. Verss., das Fleckfiebervirus im Gehirne der geimpften Kaninchen verschiedene Zeit nach seiner Einverleibung durch Übertragung auf Meerschweinchen nachzuweisen, lieferten teils negative, teils eindeutiv positive Ergebnisse. Aus den Verss. ging hervor, daß sich der Fleckfiebererreger im Körper mancher Kaninchen erhalten, stark vermehren und in ganz analoger Weise wie im Organismus des Menschen und des Meerschweinchens ausbreiten kann. Das Kaninchen wäre also als minder empfängliche Spezies zu klassifizieren und würde sich gegen das Fleckfiebervirus so verhalten, wie Tauben gegen das Virus der Hühnerpest. Im Gehirn der Kaninchen ließen sich, auch wenn dasselbe virulent war, X_{19}-Bacillen weder durch direkte Kultur, noch mittels vorheriger Anreicherung in Galle nachweisen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 243—54. 27/10. 1919. Wien, Bakteriol. Lab. d. Militärsanitätskomitees.) Borinski.

M. van Riemsdyk, *Der Micrococcus tetragenus albus als Erreger einer Meningitis cerebrospinalis.* Beschreibung eines Falles primärer Meningitis, der durch den Micrococcus tetragenus veranlaßt war. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 146 bis 164. 15/8. 1919. Amsterdam, Emma-Kinderkrankenhaus.) Borinski.

H. A. Gins, *Über Beziehungen zwischen Tier- und Menschenpocken.* Mittels mehrerer Passagen über die Kaninchenhaut ist die Umzüchtung von echten Menschenpocken, Schweinepocken, Ziegenpocken und Schafpocken in Kuhpocken einwandfrei gelungen. Die Annahme, daß die bei Menschen und Tieren vorkommenden Pockenarten alle von der weitest verbreiteten Pockenart, den Menschenpocken, abstammen, findet durch diese experimentellen Ergebnisse eine weitere Stütze. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 231—42. 27/10. 1919. Berlin, Inst. f. Infekt.-Krankh. „Robert Koch".) Borinski.

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**, *Aromabildner bei der Rahmsäuerung.* Während Vff. den bisher beschriebenen Aromabildnern für die Butterbereitung nur sporadische Bedeutung zuschreiben, glauben sie, solche von allgemeinerer Bedeutung in diplo-, bezw. streptokokkenförmigen Bakterien gefunden zu haben, die sich aus gutem Säurewecker auf Molkengelatine, u. zwar aus kaum säurebildenden Kolonien, isolieren lassen. Diese Bakterien, die Kolonien von recht verschiedenem Aussehen und Umfang geben, vermögen für sich in Milch kein Aroma zu bilden, wohl aber in Gemeinschaft mit guten Milchsäurefermenten, u. zwar erzeugen diese die Aromastoffe aus den durch jene erzeugten Umwandlungsprodd., wahrscheinlich denen der Eiweißstoffe. Von nachweisbaren chemischen Leistungen der neuen Bakterien steht in erster Linie die *Spaltung von Milchzucker*, durch ein Enzym, allem Anschein nach ein Endoenzym, bewirkt. Ferner erfolgt eine geringe Vermehrung der Säure infolge B. von *Essigsäure.* Milchkulturen, die wenigstens 1 Monat bei 30° gestanden haben, zeigen bei einigen Stämmen nach 10—60 Min. langem Erhitzen auf 100° Gerinnung, ohne daß hierfür der Säuregehalt oder eine Veränderung im Gehalte an l. Ca verantwortlich gemacht werden kann.

Die Kulturen der „Aromabildner" wachsen in Molkengelatine gleich gut bei flacher oder tiefer Schicht, im ersten Falle, also bei ziemlich starker Sauerstoffzufuhr, ist die Zuckerspaltung stärker. Zusatz von 0,1% Milchsäure verzögert die B. von Kolonien etwas, bei 0,35% bleibt sie ganz aus. Das Wachstum, gut bei 21 und 25°, wird durch höhere Tempp. ungünstig beeinflußt; Abtötung erfolgt in 10 Min. bei Tempp. zwischen 53,5 u. 57°. Als C-Quelle können Dextrose, Lactose und Galaktose, am besten die erste, dienen. In wss. Peptonlsg. mit Nährsalzen ist das Wachstum allgemein schwächer als in peptonhaltiger Fleischbrühe, und bei Ersatz des Peptons durch $(NH_4)_2SO_4$, Asparagin oder Harnstoff bleibt es ganz aus. In Fleischbrühe mit 5% Milchzucker trat anfänglich eine Verringerung des Cu-

Reduktionsvermögens auf, dann ein Ansteigen, schließlich wieder langsam fortschreitendes Sinken. Diese Erscheinungen sind, ebenso wie das verschiedene Verhalten bei verschiedenen Temp., dadurch zu erklären, daß zwei konkurrierende Vorgänge, die einfache enzymatische Spaltung der Lactose in die Monosen u. die völlige Zers. von Zucker, sich abspielen. — Nicht jeder Stamm der „Aromabildner" vermag mit jedem Milchsäureferment gut zusammenzuwirken. Die gemeinsame Tätigkeit beider führt auch zu vermehrter B. von flüchtiger Säure (Essigsäure) über die Summierung der beiderseitigen Leistungen hinaus, weiterhin zu einem beträchtlichen Rückgang dieses Gehaltes. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **49**. 373—82. 22/10. 1919. Hoorn [Holland], Landwirtschaftl. Vers.-Stat., Bakteriol. Abtlg.) SPIEGEL.

Chr. Barthel und **E. Sandberg**, *Weitere Versuche über das Casein spaltende Vermögen von zur Gruppe Streptococcus lactis gehörenden Milchsäurebakterien.* (Vgl. BARTHEL, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 76; C. **1915**. II. 720.) Für die Verfolgung des Vorganges der Caseinspaltung bei der Käsereifung schlagen Vff. statt der bisher üblichen Einteilung der l. N-Formen eine solche in „Tyroalbumin-N", „Pepton-N" und „Amino-N" vor. Den Amino-N berechnet man aus der nach VAN SLYKE gefundenen Zahl durch Multiplikation mit $^{100}/_{60}$, da dessen Verf. nur etwa 60% des zu Aminosäuren abgebauten N liefert. Tyroalbumin-N ist der N, der sich in Form höherer, l., koagulierbarer Eiweißverbb. findet (WINTERSTEIN); er ergibt sich dadurch, daß nach Ausfällen des Caseins durch Erwärmen auf 60° das Filtrat, in dem der l. N 1 bestimmt wurde, auf 90° erwärmt und mit wenigen Tropfen Essigsäure versetzt wird, wodurch das „Tyroalbumin" ausfällt. Die Differenz des l. N 1 gegenüber dem in dem neuen Filtrat bestimmten l. N 2 ist der Tyroalbumin-N, während der Pepton-N sich aus der Differenz von l. N 2 und Amino-N ergibt.

Das Caseinspaltungsvermögen in Kreidemilchkulturen wurde für 22 neue, aus Milch und Säureweckern isolierte Lactokokkenstämme in 2 Monaten zu 0—23,21% (des Gesamt-N) an l. N gefunden. Aus einer u. derselben Milchprobe konnten 4 Stämme von verschiedenem Spaltungsvermögen isoliert werden. Während das Spaltungsvermögen in Milch ohne Kreidezusatz in 5 Monaten fast vollständig verloren ging, ergab sich in der gleichen Zeit in Kreidemilch nur eine unbedeutende Verminderung. Der Spaltungsgrad ist unabhängig von der Konzentration. Ein Lactokokkenstamm, der an sich kein nennenswertes Caseinspaltungsvermögen besitzt, vermag nicht nur, wie schon ORLA-JENSEN gezeigt hat, die proteolytische Tätigkeit des Labs erheblich zu steigern, sondern auch im Verein mit ihm eine kräftige B. von Aminosäuren zu bewirken. Wie besondere Verss. zeigten, bewirken die Lactokokken für sich die weitere Zers. der durch das Lab gebildeten Spaltungsprodd. Käse, der durch Fällung mit Alaun unter möglichst aseptischen Verhältnissen und Waschen in Molken, dann durch Impfung mit Reinkulturen von Lactokokken hergestellt wurde, zeigte nach 2 Monaten bei Zimmertemp. deutliche Zeichen von Reife mit nicht unbedeutender und für die Lactokokken charakteristischer Caseinspaltung und in 2 von 3 Fällen (beim dritten war die Caseinspaltung unbedeutend) dieselbe $H^{\cdot}$-Konz., die VAN DAM in frischem Edamer und ALLEMANN in frischem Emmenthaler Käse gefunden haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasikenk. II. Abt. **49**. 392—412. 22/10. 1919. Experimentalfältet bei Stockholm, Zentralanst. f. Landwirtschaftl. Vers.-Wesen, Bakteriol. Lab.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

E. Rost und **A. Weitzel**, *Zur Kenntnis des Vorkommens von Zink (und Kupfer) in den Ausscheidungen und Organen des Menschen und in unseren Lebensmitteln.* Die meisten Nahrungsmittel enthalten normalerweise Zn. Es wurden nach der

von WEITZEL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **51**. 476; C. **1920**. II. 5) angegebenen Methode eine Reihe von Nahrungsmitteln u. Tierorganen untersucht und folgendes festgestellt: Es enthielt in 1 kg: Leber bis 339 mg Zn, Fleisch bis 50,4 mg, Graubrot 7,8 mg, Hirn bis 6,0 mg, Rinderblut 5,6 mg, Kartoffeln bis 2,3 mg, Zucker höchstens Spuren. In einer Probe hellem Bier wurde kein Zn gefunden. Ziegen- u. Kuhmilch, in Glasgefäße gemolken, enthielten 2,3—3,9 mg Zn im Liter, Handelsmilch nicht höhere Mengen. Das Zink braucht also nicht erst durch die Aufbewahrung u. Herrichtung in zinkabgebenden Gefäßen in die Speisen u. Getränke hineingelangt zu sein. Durch die Nahrungsmittel gelangt das Zn auch in den menschlichen Körper. In Leichen sind nicht unbeträchtliche Zinkmengen, insbesondere in der Leber als Speicherungsorgan (bis zu 145,5 mg), in den Muskeln (bis 51,5 mg) aufgefunden worden. Zink kann hiernach nicht als „auffälliger" Bestandteil in den Organen und Geweben des Menschen angesehen werden; es ist vielmehr ein regelmäßig vorkommender u. deshalb unter den jetzigen, mindestens seit Jahrzehnten herrschenden Lebensbedingungen ein normaler Bestandteil. Nach den bisherigen Erfahrungen sind diese Milligramme betragenden Zinkmengen im Körper des Menschen hygienisch unbedenklich. Das aus den Organen in dem Kot zur Abscheidung gelangende Zink macht den Stuhlgang anscheinend ständig zinkhaltig (Durchschnitt ca. 9 mg; Grenzwerte 2,7 und 18,9, vereinzelt 39,3 mg Zn pro Tag); sehr kleine, erst bei Verarbeitung großer Mengen Harn auffindbare Mengen Zink verlassen den Körper durch die Niere. Auch in das Sekret der Milchdrüsen tritt Zink über. — In den Lebensmitteln, sowie im menschlichen Körper u. im Kot finden sich neben dem Zn auch fast regelmäßig, wenn auch in erheblich geringeren Mengen Cu. In einem Fall enthielt der dreitägige Kot einer gesunden Person, die bei freigewählter Nahrung u. a. eine größere Portion Büchsngemüsekonserven gegessen hatte, außer Zink und Kupfer noch Zinn (43,3 mg) und Blei (1,0 mg). (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **51**. 494—520. 20/10. 1919. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

P. Bohrisch, *Die Schwerverseifbarkeit des Bienenwachses und ihre Begründung durch den Nachweis von Cholesterinestern.* Deutsches, sowie je eine Probe ostafrikanisches u, ostindisches Bienenwachs enthielten nach der von BERG angegebenen Methode (Chem.-Ztg. **32**. 777; C. **1908**. II. 898) 0,621, bezw. 0,612 und 0,224% Cholesterinester; nach der geringen Menge der nachweisbaren Cholesterinester ist die Schwerverseifbarkeit des Bienenwachses wohl auch auf die Ggw. anderer Körper, wie Lactone etc., zurückzuführen. — Da die Isolierung der Cholesterinester durch Ausschüttlung des in Ä. gel. A.-Rückstandes infolge der Emulsionierung Schwierigkeiten bereitet, verseift man besser 1 g des Rückstandes kalt mit 25 ccm alkoh. KOH, verdunstet bei Zimmertemp. in einer Porzellanschale, trocknet im Kalkexsiccator, pulvert, digeriert im Glasstöpselzylinder längere Zeit unter häufigem Umschütteln mit 50 ccm Ä., filtriert durch ein Faltenfilter u. verdunstet einen gemessenen Teil des Filtrates bei Zimmertemp. (Pharm. Zentralhalle **60**. 455—62. 9/10. 473—78. 16/10. 1919. Dresden.) MANZ.

Moritz Weiß, *Über das Fehlen der Bromreaktion auf Tryptophan bei tryptisch verdauten Leukocyten.* Eiterkörperchen zeigen starke ADAMKIEWICZ-LIEBERMANNsche Reaktion mit violetter Farbe, während sie bei Casein blau ist. Nach tryptischer Verdauung von Leukocyten wird aber keine Tryptophanrk. mit Brom erhalten, auch läßt gefaulter Eiter im Gegensatze zu Casein Indol und mit HCl und $NaNO_2$ reagierende Indolderivate nur in Spuren erkennen. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß am Aufbau der Leukocyten im wesentlichen nicht Tryptophan, sondern ein Derivat desselben beteiligt sei. (Biochem. Ztschr. **98**. 116—19. 15/10. [23/7.] 1919. Wien-Gleichenberg.) SPIEGEL.

Wilhelm Löffler, *Über die bei akuter Porphyrinurie im Harn und Kot auf-*

tretenden Porphyrine. In einem Falle von akuter, nach allen Ermittlungen idiopathischer Porphyrinurie wurden aus dem Harne, bezw. aus dem Kote Porphyrine isoliert, im ersten 0,26 g in 24 Stdn., die sich mit dem Harn- und Kotporphyrin von H. Fischer (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 34. **96**. 148; C. **1916**. I. 297. 1070) identifizieren ließen. (Biochem. Ztschr. **98**. 105—15. 15/10. [21/7.] 1919. Basel, Med. Univ.-Klinik.) Spiegel.

S. Neuschlosz, *Untersuchungen über die Gewöhnung an Gifte.* I. Mitteilung. *Das Wesen der Chininfestigkeit bei Protozoen. Paramaecium caudatum* erweist sich Chinin gegenüber als recht empfindlich. Der Schwellenwert der tödlichen Konzentration ist 1 : 100000, bei welcher die Paramäcien in etwa 2 Stunden getötet werden. Durch sukzessives Gewöhnen an immer steigende Konzentrationen läßt sich eine hochgradige Festigung der Paramäcien gegen Chinin herbeiführen. Die Festigung ist um so erheblicher, je konzentrierter die letzte gewöhnende Lsg. war. Durch gleichzeitiges Hinzufügen geringer, an sich unschädlicher Mengen von Na_3AsO_3 läßt sich die Chininfestigkeit der Paramäcien brechen und die ursprüngliche Chininempfindlichkeit wieder herstellen. Gefestigte Paramäcien erlangen die Fähigkeit, das Chinin zu zerstören; diese Fähigkeit geht normalen Paramäcien fast vollkommen ab. Arsen, das die Chininfestigkeit der Paramäcien bricht, hemmt auch die Zerstörung des Chinins durch dieselben. (Pflügers Arch. d. Physiol. **176**. 223—35. 6/10. [20/3.] 1919. Budapest, Pharmak. Inst. d. Univ.) Rona.

4. Tierphysiologie.

Zuntz, *Neuere Gesichtspunkte zur Lehre von der Ernährung.* Eine gedrängte Zusammenstellung der in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Ernährungslehre gewonnenen Forschungsergebnisse. Erwähnt werden unter anderem die Rolle des Ca im Mineralstoffwechsel, die Bedeutung der Lipoide, die teilweise Ersetzbarkeit des Eiweiß durch Leim, die accessorischen Nährstoffe. (Naturwissenschaften **7**. 801—5. 31/10. 1919. Berlin.) Borinski.

Ernst Mayerhofer, *Ernährungskunde.* Eine Definition des Begriffs „Ernährungskunde" u. kurze Besprechung der Hilfswissenschaften, die zu ihrem Verständnis u. Aufbau erforderlich sind. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1039—42. 23/10. 1919. Wien, Univ.-Kinderklin.) Borinski.

K. Brünnich, *Die Temperatur des Bienenleibes und der Bienenbrut.* Mittels thermoelektrischer Messungen im angestochenen Bienenkörper wurde folgendes festgestellt: Erwachsene Bienen haben eine Körperwärme, welche bis zu 39,6° geht, reife Drohnen bis zu 48,4°. Die Körperwärme der Bienen und Drohnen dürfte nach den Umständen in mäßigen Grenzen veränderlich sein, d. h. je nach der äußeren Temp., ob im Ruhezustand oder Flug, gewiß auch gemäß der Vorrichtungen (Brutpflege, Wachserzeugung). Die Brut hat eine höhere Wärme als die des Stockes und erreicht 45,2°. (Ztschr. f. angew. Entomalogie **6**. 84—92. Sept. 1919. Reuschenette, Schweiz.) Volhard.

J. von Kries, *Über die Wirkung von Stromstößen auf reizbare Gebilde, insbesondere den motorischen Nerven.* Vf. fast die Ergebnisse der Unters. in folgenden Punkten zusammen: 1. Man kann für reizbare Gebilde, in erster Linie den motorischen Nerven, diejenigen Stromstärken ermitteln, die einerseits bei langer, andererseits bei sehr kurzer Schließung eben hinreichen, um eine Erregung zu erzielen. Das Verhältnis beider Werte, das als *Zeitquotient* bezeichnet wird, gibt ein Bild davon, in welchem Maße bei länger dauernder Schließung der unmittelbare Erfolg des Stromes sich ansammelt oder aufgespeichert wird. Insbesondere lassen die Änderungen der Zeitquotienten erkennen, in welchem Sinne jenes Speicherungsvermögen geändert wird. Bei Stromstößen von der Dauer 0,17 σ erhält man bei motorischen Nerven Zeitquotienten, die sich auf etwa 4 belaufen. 2. Die Zeit-

quotienten verändern sich mit steigender Temp., d. h. der erwärmte Nerv ist gegen kurze, der kalte Nerv gegen länger dauernde Ströme verhältnismäßig erregbarer. Dabei kommt es lediglich auf die Temp. der Kathode an, während diejenige der Anode ohne Einfluß ist. 3. Eine Abhängigkeit des Zeitquotienten von der Stromrichtung ist nicht zu bemerken, wenn man dieselbe Elektrode als Kathode benutzt und den Strom einmal von einer den Muskel, einmal von einer dem zentralen Nerven näheren Anode zuleitet. 4. Bei Verwendung polarisierbarer Elektroden (Platinelektroden) erscheint das Speicherungsvermögen vermindert (geringere Zeitquotienten). 5. Die Zeitquotienten und demgemäß das Speicherungsvermögen können erheblich modifiziert werden, wenn man den Nerven längere Zeit in Fll. verschiedener chemischer Zus. hat verweilen lassen. Man erhält durch hypotonische Fll. (verd. Ringersche Lsg.) Verminderung der Quotienten. Wenn man ohne Änderung des osmotischen Druckes die Na-Ionen zum Teil durch Ca- u. K-Ionen ersetzt, so werden in beiden Fällen die Quotienten vermindert. Durch Verschiebung der Rk. im Sinne der Alkalescenz werden die Quotienten erhöht, während eine Verschiebung im Sinne der Acidität keinen sicher erkennbaren Einfluß besitzt. 6. Der curarisierte Muskel zeigt eine weit stärkere Speicherung als der motorische Nerv, d. h. das Übergewicht längerer Stromdauern über kurze ist bei ihm weit stärker als bei diesen. Man erhält hier Zeitquotienten im Betrage von 4—8 schon bei Stromstößen, deren Dauer sich auf 3—4 σ beläuft. Ähnlich, sogar noch etwas stärker, trifft dies auch für das Herz zu, für welches bei einer Dauer der Stromstärke von 4—7 σ noch Quotienten im Betrage von 5—6 gefunden wurden. 7. Nimmt man an, daß irgendein unmittelbarer Erfolg des Stromes im ersten Augenblick seines Einsetzens der Zeit proportional zunimmt, um sich dann einem Höchstwert zu nähern, so kann man den Wert $\frac{hm}{dh/dt}$, also das Verhältnis des Höchstwertes zur Anfangssteilheit, als absolutes Speicherungsvermögen bezeichnen. Es ist ein Zeitwert, und zwar diejenige Zeit, während deren der Anstieg mit seiner im ersten Augenblick vorhandenen Steilheit anwachsen müßte, um auf die tatsächlich erreichte Maximalhöhe zu kommen. Diese Zeit beträgt für den motorischen Froschnerven bei Zimmertemp. etwa 0,7 σ, während sie für den curarisierten Skelettmuskel auf etwa 15—22 σ, für das Froschherz auf etwa 15—45 σ veranschlagt werden kann. (Pflügers Arch. d. Physiol. **176**. 302—26. 6/10. [20/6.] 1919. Freiburg i/Br. Physiol. Inst.) Rona.

W. Pfalz, *Zur Behandlung von Herzkranken mit Traubenzuckerinfusionen.* Bei einer Reihe von Herzkrankheiten wirken hochprozentige Traubenzuckerinfusionen günstig auf die subjektiven Beschwerden. In manchen Fällen finden sich auch objektive Symptome einer Besserung der Herzkraft. Irgendwelche nachhaltige Schädigungen durch Traubenzuckerinfusionen wurden bisher nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1181—83. 23/10. 1919. Düsseldorf, Mediz. Klinik der Akademie f. prakt. Medizin.) Borinski.

Fritz Ruppert, *Die prophylaktische Anwendung von Atoxyl und Brechweinstein gegen Tsetse bei Maultieren im deutsch-ostafrikanischen Feldzuge.* Vf. faßt seine Erfahrungen folgendermaßen zusammen: Die Atoxyl-Brechweinsteinprophylaxe ist imstande, Maultiere gegen eine Tsetseinfektion und ihre Folgen derart zu schützen, daß die Tiere nach sechs Monaten noch voll dienstfähig sind. Ein Aussetzen der Prophylaxe und ein nicht regelmäßiges Verabreichen der Medikamente hindert den Erfolg. Die Prophylaxe muß bereits begonnen haben, wenn das Versuchstier das Tsetsegebiet betritt. Schädigende Einflüsse der angewandten Medikamente auf den Tierkörper bestehen nicht. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **27**. 507—11. 8/11. 1919.) Bor.

Emil Abderhalden, *Weitere Studien über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Substanzen mit spezifischer Wirkung.* 2. Mitteilung. (1. Mitteilung:

Pflügers Arch. d. Physiol. **162**. 99; C. **1915**. II. 1203.) Man kann bei Kaulquappen mit bestimmten Organsubstanzen regelmäßig einen ganz spezifischen Einfluß auf das Wachstum und die Entw. gewinnen. Am ausgesprochensten u. regelmäßigsten sind die Erscheinungen bei Schilddrüsen- und Thymussubstanz. Bei der Einw. der Schilddrüse ist die Haupterscheinung die starke Beeinflussung des Stoffumsatzes der Tiere; es handelt sich dabei nicht nur um eine stark beschleunigte Metamorphose, sondern die Tiere bleiben zugleich klein. Bei Verwendung von Thymussubstanz nahmen die Tiere dauernd an Körpergröße zu, ohne daß es zum Beginn, bezw. zur Fortsetzung der Entw. kam. — Typische Erscheinungen, wenn auch nicht regelmäßig, traten bei Einw. von Hypophysen-, Hoden-, Ovarien- und Nebennierensubstanz auf. Bei Hypophysen- u. Hodensubstanz trat ein verstärktes Wachstum auf; bei Verwendung von Ovariensubstanz erhielt man schmale, lange Tiere mit beschleunigter Entw. — Durch Kombination der aus verschiedenen Organen gewonnenen Substanzen erzielt man ganz deutliche Beeinflussungen der einzelnen wirksamen Stoffe; meist überwiegt die Wrkg. der reinen Substanz. Oft gelingt es aber auch, eine kombinierte Wrkg. zu beobachten. — Die beobachteten Erscheinungen treten auf, gleichgültig, ob man die Organe selbst verwendet oder aber die durch Hydrolyse aus ihnen gebildete Prodd. Damit ist bewiesen, daß die wirksamen Stoffe einfacherer Natur sein müssen. Im allgemeinen ist der Einfluß der nicht abgebauten Organe quantitativ denjenigen der gleichen Menge abgebauten Gewebes überlegen. — Ferner berichtet Vf. über den Befund, daß beim Auflegen von Schmetterlingsflügeln auf eine photographische Platte ohne jede Belichtung ein positives Bild entsteht. — Anch die Frage wurde untersucht, ob der Schmetterling als solcher irgendwie durch besonders gefütterte Raupen beeinflußt wird. Ein einheitliches Resultat wurde nicht erhalten. (Pflügers Arch. d. Physiol. **176**. 236—61. 6/10. [5/5.] 1919. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) Rona.

C. Wassertrüdinger, *Erfahrungen mit Vuzin.* Es wird über meist günstige Erfahrungen bei der Bekämpfung einiger lokaler Entzündungen u. Eiterungen berichtet. Die Eindämmung der Entzündung und die Beschleunigung der Heilung in den geschilderten Krankheitsfällen war so auffallend, daß beim Erysipel und bei abgeschlossenen Eiterungen von einer chemotherapeutischen Antisepsis im Gewebe gesprochen werden muß. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1215—17. 30/10. 1919. Westend-Charlottenburg, II. chirurg. Abt. d. Städt. Krankenh.) Borinski.

Wilhelm Greb, *Das Gas als Kampfmittel in Angriff und Abwehr.* Vf. beschreibt die Entw. des Gaskampfes im Weltkrieg von der ersten Verwendung durch die Franzosen im September 1914 bis zur letzten Ausbildung des Gaswerfens mittels Minenwerfer, der intensivsten Form des Gaskampfes bei Schluß des Krieges, und bespricht die einzelnen zur Verwendung gekommenen Gase hinsichtlich ihrer Wrkgg. Anschließend folgt eine Erörterung der bei den einzelnen Heeren eingeführten Abwehrmittel. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase **20**. 25—28. 37—41. 1919. Frankfurt a. M.) Splittgerber.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

G. Blumenthal, *Über den Einfluß der Carbolsäure auf die Durchlässigkeit der Magenwandung für Eiweißstoffe.* R. Otto hat 1907 in nicht veröffentlichten Verss. beobachtet, daß neugeborene Junge von anaphylaktischen Muttertieren (Meerschweinchen) auf stomachale Einverleibung von phenolhaltigem Diphtherieheilserum mit Anfällen wahrscheinlich anaphylaktischer Natur antworteten, die nach Anwendung von phenolfreiem Normalserum ganz oder fast ganz ausblieben. Die hierauf begründete Annahme, daß Phenol eine gesteigerte oder bescheunigte Resorption des Eiweißes durch Störung der Magenfunktion bewirke, stimmt zu der Anschauung von Uffenheimer (Arch. f. Hyg. **55**) auf Grund von Versuchen mit

phenolhaltigen antitoxischen Seren. Da bei diesen Verss. aber keine Kontrollverss. mit phenolfreiem Serum stattgefunden hatten, wurden vom Vf. entsprechende Verss. mit dieser Ergänzung angestellt. Sie bestätigten die Annahme sowohl bei jungen Lämmchen, bei denen eine gewisse Resorption der Antitoxine vom Magen auch ohne Phenol stattfindet, als auch bei einem erwachsenen Hammel, bei dem ohne Phenol überhaupt kein Übertritt von Antitoxin nachzuweisen war. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**. I. 474—88. 23/10. [16/3.] 1919. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH", Serolog. Abt.) SPIEGEL.

Johann Hammerschmidt, *Über die Herkunft der Guarnierischen Körperchen.* Unter der Einw. des Vaccine-, bezw. Variolaerregers oder seines Giftes auf das Epithel der Cornea und der Haut kommt neben anderweitigen Veränderungen der Zelle eine Vermehrung der Nucleolarsubstanz zustande. Diese tritt gänzlich oder zum Teil aus dem Kern aus, kommt in das Plasma zu liegen und liefert hier — entweder allein oder durch andere Substanzen aus dem Plasma bereichert — die GUARNIERIschen Körperchen. Ferner wurde festgestellt, daß bei einer Gruppe von anderweitigen Erkrankungen, die zu der von V. PROWAZEK aufgestellten Gruppe der Chlamydozoenerkrankungen gerechnet werden, ähnliche Erscheinungen auftreten. Auch bei dieser Gruppe von Erkrankungen reagieren die betroffenen Zellen auf die Schädigung in gleicher Weise mit der B. von Einschlußkörpern im Plasma, welche in ihrem Ursprung auf veränderte Nucleolen zurückzuführen sind (Staupe, Lyssa, Geflügelpocke). (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 49—87. 15/8. 1919. Wien, Prosektur d. FRANZ JOSEF-Spitals u. d. staatl. Impfstoffgewinnungsanst.) BOR.

P. Kuhl, *Das Blut der Haustiere mit neueren Methoden untersucht. I. Untersuchung des Pferde-, Rinder- und Hundeblutes.* Die Ergebnisse der Unterss. sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

	Erythrocyten in 1 ccm Blut in Mill.	Hämoglobin in 100 ccm Blut, g	Hämoglobingehalt eines Erythrocyten in 10^{-18} g	Leukocytenzahl in 1 ccm Blut in Taus.	Leukocytenarten in %					Thrombocyten	Brechungsexponent des Plasmas	Berechnete Eiweißprozente
					Lymphocyten	Mononucleäre u. Übergangsformen	Neutrophile	Eosinophile	Basophile			
Pferde	6,94	12,4	18	10,30	38	4	54	4	<1	wenig	1,3495	7,8
Rinder	5,72	10,8	19	7,90	64	10	21	5	<1	viel	1.3490	7,6
Hunde	6,59	15,8	24	12,60	25	8	57	10	<1	wenig	1,3484	7,2

(PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **176**. 263—84. 6/10. [13/5.] 1919. Gießen, Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Herbert Meyer-Estorf, *Über Vakuolenbildung in den Leukocyten bei symptomatischer Purpura.* Beschreibung eines Falles von Meningitis cerebrospinalis mit sehr ausgedehnter vakuolärer Degeneration der Leukocyten. Die Vakuolenb. scheint ein geeignetes pathologisch-histologisches Kriterium zu sein, um das Reifungsstadium einer Zelle festzustellen. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1213—15. 30/10. 1919. Charlottenburg-Westend, II. Innere Abt. d. Städt. Krankenh.) BORINSKI.

Paul Hirsch, *Immunochemische Studien.* III. **Karl Langenstraß**, *Untersuchungen über spezifische Niederschläge mittels des Interferometers.* (II. vgl. Fermentforschung **2**. 290; C. **1919**. III. 650.) Bei den Verss., interferometrisch die Veränderungen, die bei B. von Ndd. in Mischungen von Antigen u. Immunserum vor sich gehen, zu verfolgen, ergaben sich einige Schwierigkeiten. Es wurden hier die Trommelteile oberhalb 1500 gebraucht, u. es zeigte sich, daß dann die Kurve der Eichwerte

von der Geraden etwas abweicht, und auch die „Werte eines Streifenpaares“ zunehmen. Ferner ist bei der hier zur Geltung kommenden Verwendung heterologer Lösungspaare der Einfluß der Temp. ein anderer als bei den in früheren Arbeiten benutzten homologen. Die graphische Darst. der Ergebnisse bei steigender Temp. liefert eine Kurve, die gegen die Abszissenachse um so stärker geneigt ist, je länger die benutzte Kammer ist, je weiter sich die Lösungspaare von der Gleichartigkeit entfernen, zuweilen auch, je niedriger die Temperatur ist. Diese Schwierigkeit ließ sich leicht durch Ausführung der Verss. bei praktisch konstanter Temp. — Schwankungen um 0,5—1° haben einen so geringen Einfluß, daß er vernachlässigt werden kann — umgehen; sonst muß für jedes Lösungspaar u. jede Kammerlänge durch Vorverss. die Temperaturkorrektion für den vorliegenden Fall ermittelt werden. Andere für die Benutzung des Interferometers für derartige Verss. wichtige Angaben müssen im Original nachgelesen werden.

Vff. gingen von der Arbeitshypothese aus: „Das Präcipitin baut nur die Albumine des Antigens ab. Die sauer reagierenden Abbauprodd. dieser Albumine verändern die Wasserstoffionenkonz. des Antigen-Immunserumgemisches, so daß die Globuline als sichtbares Präcipitat ausfallen.“ Als Antigene wurden frische Normalsera von Mensch u. Pferd benutzt. Zur Durchführung der Verss. wurden nicht nur die Interferometerwerte der Gemische vor und nach der Fällung u. der nach Abzentrifugieren, Entwässern und Trocknen in $^1/_{10}$-n. NaOH gel. Fällungen bestimmt, sondern auch auf Grund von Vergleichswerten die Anteile von NaCl, unl. Globulin, Gesamteiweiß u. Nichteiweiß des Serums. Der Wunsch, auch die Anteile des Gesamtglobulins u. des Serumalbumins zu ermitteln, scheiterte daran, daß bei Aussalzung mit $MgSO_4$ die überstehende Fl. dauernd trübe blieb, u. daß bei Verwendung von $(NH_4)_2SO_4$ erheblich schwankende Werte erhalten wurden, die sich auch schon bei gesättigter Lsg. dieses Salzes für sich finden. — Die Gesamtheit der Verss. läßt schwankende Verhältnisse erkennen, aus denen sich aber auch einige Gesetzmäßigkeiten ergeben. Sicher festgestellt ist, daß die Refraktion des Gemisches und ihre Änderung durch den Fällungsvorgang keinen Anhalt für die Menge des ausgeflockten Eiweißes gibt. (Fermentforschung 3. 1—43. 23/10. 1919. Jena, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

L. Dienes, *Abnorme Serumreaktionen und die Weil-Felixsche Reaktion.* Gegenüber einem sicher nicht pathogenen, aus Harn gezüchteten Stäbchen wurden mit Seren von 8 Kranken (6 Fleckfieber, 1 Pneumonie, 1 Paratyphus B) spezifische Agglutinationsreaktionen erhalten. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, daß die WEIL-FELIXsche Rk. durch Einw. der im Organismus vorkommenden Saprophyten ausgelöst wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 28. I. 447 bis 453. 23/10. [26/2.] 1919. Budapest, Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Seligmann und **F. Klopstock**, *Über den Mechanismus der Tuberkulinreaktion.* Die Annahme, daß die Tuberkulinwrkg. beim Tuberkulösen auf dem Kreisen spezifischer Giftstoffe beruhe, wurde dadurch geprüft, daß tuberkulösen Meerschweinchen eine sicher tödliche Dosis Tuberkulin injiziert, einige Zeit vor dem nach den schweren Vergiftungserscheinungen zu erwartenden Tode das Blut entnommen und nach Defibrinieren sofort normalen oder tuberkulösen Meerschweinchen injiziert wurde. In keinem Falle traten bei diesen irgendwelche Schädigungen ein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 28. I. 454—56. 23/10. [15/2.] 1919. [Abgeschlossen Anfang 1914.] Berlin, Medizinalamt der Stadt, Bakteriol. Abteilung.) SPIEGEL.

R. Mühsam und **E. Hayward**, *Endergebnisse bei Behandlung mit dem Friedmannschen Mittel.* Nach einer Beobachtungsdauer von ca. 5 Jahren wurden bei 13 nachuntersuchten Kranken drei Heilungen festgestellt. Das Mittel in der Zubereitung, wie es 1914 zur Anwendung kam, hat auch in den Späterfolgen nicht

die vielfach angegebene Sicherheit in der Heilwrkg. entfaltet u. ist anderen Arten der Tuberkulosebehandlung nicht überlegen. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1193—94. 23/10. 1919. Berlin.) BORINSKI.

Brünecke, *Erfahrungen nach prophylaktischen Injektionen des F. F. Friedmannschen Tuberkulosemittels.* Fünf tuberkulosegefährdete Kinder wurden prophylaktisch mit dem FRIEDMANNschen Mittel gespritzt. Es bildeten sich schmerzhafte Infiltrationen bei starkem körperlichen Unbehagen. Vf. gelangt zu dem Urteil, daß die Anwendung des FRIEDMANNschen Präparates nicht stets unbedingt ohne jeden Schaden und Nachteil für den Patienten verläuft. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1218 bis 1219. 30/10. 1919. St. Andreasberg.) BORINSKI.

A. Strubell, *Über die spezifische Therapie und Prophylaxe der Tuberkulose. II. Prophylaktische Mitteilung.* (I. vgl. Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 753; C. **1919**. III. 1077.) Nach einer historischen Darlegung, in der namentlich auch Arbeiten des Vfs. nach MARAGLIANOs Verf. in dessen Institut erwähnt werden und dargelegt wird, weshalb von einer einfachen Einführung der Tuberkuloseimmunmilch nach MARAGLIANO Abstand genommen wurde, wird eingehender über die Verss. berichtet, deren Hauptergebnisse bereits in der I. Mitteilung angegeben sind. Zu diesen mit **Prinzessin Theodora zu Schoenaich-Carolath** ausgeführten Verss. wurden zunächst Partialantigene, besonders deren Gesamtheit (MTbR von KALLE & Co.) benutzt, weiterhin die nach einem Verf. des Vfs. aufgeschlossenen, nach einem in dessen Laboratorium ausgearbeiteten Verf. gemästeten „Masttuberkelbacilleneinheitsvaccinen". Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, daß durch Milch der damit behandelten Kühe celluläre Immunität bei den saugenden Kälbern entsteht, da solche die Intracutanrk. gaben. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß nicht nur Antikörper, sondern auch Antigene mit der Milch in den Körper des Saugenden übergehen und dort unverändert resorbiert werden. Es wurde nun auch bei Behandlung der Kühe mit den nach Vf. aufgeschlossenen Vaccinen, bei denen die L-Komponente (Tuberkuline) ausgeschlossen ist, in der Milch fl. Antigen nach dem Verf. von SIVORI nachgewiesen, das nur aus den eingespritzten anderen Partialantigenen durch Umwandlung entstanden sein kann, eine Tatsache, die eine Bestätigung des unitarischen Standpunktes von MARAGLIANO bedeutet. (Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 833—40. 8/11. 1919. Sächs. Tierärztl. Hochschule, Abt. f. Vaccinetherapie.) SPIEGEL.

E. Friedberger, *Nachtrag zu meinem Aufsatz: „Zur Frage der Typhus- und Choleraschutzimpfung."* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**. I. 119; C. **1919**. III. 80.) Vf. übernimmt gegenüber Bedenken der Mitherausgeber die alleinige Verantwortung für die zitierte Arbeit. Von KNAUER in Jena ist er auf einen Rechenfehler in einer der im Referat nicht angeführten Tabellen hingewiesen worden, durch dessen Berichtigung eins der gegen den Nutzen der Choleraimpfung vorgebrachten Argumente an Beweiskraft verliert. Trotzdem hält Vf. seine Meinung noch für genügend begründet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**. I. 517—18. 23/10. 1919.) SPIEGEL.

L. Schwarz, *Erfahrungen aus der Praxis der Typhus- und Cholerabekämpfung mit epidemieeigenen Impfstoffen.* Bei der Typhus- u. Choleraschutzimpfung scheint die Verwendung epidemieeigenen Impfstoffes, welcher aus mehreren Kulturen der ersten zur Beobachtung gelangten Krankheitsfälle der betreffenden Epidemie hergestellt war, wirksamer zu sein als fabrikmäßig hergestellter Impfstoff aus Kulturen anderer Herkunft (epidemiefremder Impfstoff). Dieser Befund erklärt vielleicht die von einigen Forschern trotz prophylaktischer Schutzimpfungen beobachteten Mißerfolge. Ferner werden einige technische Bemerkungen über Impfstoffherst., kombinierte Typhus- u. Choleraschutzimpfungen und über Massenimpfungen mitgeteilt. Vf. empfiehlt, auch bei der Typhus- u. Cholerabekämpfung unter der Zivibevölke-

rung die Umgebungsimpfungen möglichst mit epidemieeigenem Impfstoff in weitem Umfang auszuführen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 255—65. 27/10. 1919. Hamburg, Hygien. Inst. der Freien u. Hansestadt Hamburg.) Borinski.

Paul Hirsch, *Versuche über Entgiftung von Ruhr-(Shiga-)Bacillen zwecks Impfstoffgewinnung.* Die Giftigkeit der Shigavaccine ist abhängig von der Höhe der Abtötungstemp. Es gelang, in NaCl-Lsg. suspendierte Shigabacillen durch Erhitzen auf 52° im Wasserbad in 1 Stde. abzutöten. Diese Vaccine ist weniger giftig als diejenige, deren Bakteriensuspension auf 65° erhitzt war. Das zur Konservierung zugesetzte Trikresol ist ohne Einfluß auf die Toxizität des Impfstoffes. Das Alter der zur Vaccineherst. verwendeten Kulturen scheint innerhalb der geprüften Grenzen für die Giftigkeit nicht in Frage zu kommen. Durch die Einw. von Jodtrichlorid gelang eine Abschwächung der Giftigkeit der Vaccine. Auch mit Trypaflavin scheint eine Entgiftung möglich zu sein. Dagegen gelang die Entgiftung durch Vuzin und durch Kohlensäure nicht. Aktives Meerschweinchenserum (Komplement) übt eine entgiftende Wrkg. aus sowohl auf die abgetötete Shigavaccine, als auch auf lebende Shigabacillen, wenn letztere in einer Reihe von Generationen der Einw. des Komplements ausgesetzt werden. Daß trotz der Entgiftung die Vaccine antigenhaltig geblieben ist, konnte an der mit Jodtrichlorid vorbehandelten im Tiervers. nachgewiesen werden. Eine Anwendung der entgifteten Vaccinen beim Menschen ist noch nicht erfolgt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 176—210. 27/10. 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. exper. Therapie.) Borinski.

Kurt Scheer und **Obé**, *Zur Frage der Wirksamkeit des Ruhrschutzimpfstoffs „Dysbakta“ (Böhncke).* Anwendung bei Mannschaften der Straßburger Garnison ließ einen wesentlichen Schutz bzgl. Ansteckung und Verlauf der Krankheit nicht erkennen. Der Agglutinationstiter des Serums gegen Shiga-Krusesche Bacillen stieg nach der Impfung zwar ziemlich regelmäßig und gleichmäßig an, verschwand aber wieder sehr rasch, nach längstens 2 Monaten. Ähnlich war das Verhalten gegen einen Flexner-Stamm, während gegenüber einem Y-Stamm das Agglutinationsvermögen weniger regelmäßig und schnell anstieg, dann aber mindestens 2 Monate lang sich erhielt. Vergleich dieser Agglutinationsbefunde mit den epidemiologischen Ergebnissen ließ sehr fraglich erscheinen, ob der Nachweis von Agglutininen als Anhalt für erreichte Immunität dienen kann. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**. I. 400—9. 23/10. [10/1.] 1919. Straßburg i. E., Inst. f. Hyg. u. Bakteriol. d. Univ.) Spiegel.

Michael von Eisler und **Fritz Silberstein**, *Ein Beitrag zur Gewinnung von Tetanusserum.* Beschreibung eines neuen Verf. zur Darst. von Tetanusserum, das auf einer kombinierten Immunisierung mit fl. Formoltoxin und darauffolgenden Injektionen von Trockentoxin beruht. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 29—48. 15/8. 1919. Wien, Staatliches serotherapeut. Inst.) Borinski.

A. Marxer, *Weitere experimentelle Untersuchungen über aktive Immunisierung gegen Malleus.* Vf. hat früher (Berl. tierärztl. Wchschr. **1908**) gezeigt, daß man Pferde durch einmalige Vorbehandlung mit 600 mg toten Harnstoffrotzerregern oder durch zweimalige mit je 300 mg vor Rotzinfektion bewahren kann. Es zeigte sich in neuen Verss., daß durch Glycerin abgetötete Bacillen ebenso günstig wirken, wie durch Harnstofflsg. abgetötete, durch NH_3- oder Trikresollsgg. getötete dagegen nicht. Nach der Injektion treten die serologischen Rkk. individuell verschieden schnell u. mit verschiedener Dauer auf; die Augenprobe (spezifisch für Berührung mit lebenden Rotzbacillen) blieb stets aus. — Auch nach Einspritzung virulenter Rotzbacillen geben die verschiedenen diagnostischen Rkk. nach individuell verschiedenen Zeiten erst positiven Ausfall. Zur Diagnose sollen deshalb mehrere Methoden, am besten Augenprobe und Komplementbindungsprobe, verwendet werden. — Bei subcutaner Anwendung tötet noch $^1/_{250\,000}$ Öse Rotzbacillen, wahrscheinlich auch noch eine be-

deutend geringere Menge, mit Sicherheit ein Pferd. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**. I. 410—33. 23/10. [17/2.] 1919. Berlin, Chem. Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering], Bakteriol. Inst.) Spiegel.

P. Remlinger, *Wirkung des Äthers auf das Wutvirus.* I. Mitteilung. Taucht man das Gehirn eines durch Infektion mit „virus fixe" gestorbenen Kaninchens in Ä., so verliert die Nervensubstanz allmählich, von außen nach innen fortschreitend, ihre Virulenz. Für ein Gehirn von 8 g kann man die Zeit, in der diese Erscheinung bis in die innersten Teile fortgeschritten ist, auf 120—125 Stdn. festsetzen. Die so behandelte Gehirnsubstanz emulgiert sich sehr leicht und scheint für schützende und heilende Impfungen geeignet. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 616—33. Sept. 1919.) Spiegel.

R. Adelheim, *Über die Tätigkeit der Wutschutzabteilung am II. städtischen Krankenhaus zu Riga in den Jahren 1914—1917.* Beschreibung der Organisation des Instituts, der angewendeten Arbeitsmethoden und Ergebnisse. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 1—28. 15/8. 1919.) Borinski.

Miessner, Lange und **Berge**, *Die Behandlung von Wundinfektionskrankheiten mit polyvalenten Antiseris.* Die verschiedenen bei Wundinfektionen auftretenden Bakterien wurden in Reinkultur gezüchtet, u. zwar wurden hierzu Mikroorganismen derselben Art aus Wunden verschiedener Herkunft verwendet. Mit diesen Bakterien wurden Pferde immunisiert, um Sera zu gewinnen, mit deren Hilfe Wundinfektionskrankheiten behandelt werden sollten. Da es bei der großen Anzahl der in Frage kommenden Bakterien unzweckmäßig erschien, ein Pferd zur Vorbehandlung aller Arten zu benutzen, so wurden für die Verss. mehrere Pferde verwendet, und jedes Pferd nur mit einer kleinen Anzahl von Bakterienarten behandelt. Bei der Auswahl der für jedes Pferd bestimmten Bakterien wurde in der Weise vorgegangen, daß möglichst dasselbe Pferd mit gleichartigen oder zu einer Gruppe gehörigen Mikroorganismen behandelt wurde. Es wurden 4 Gruppen unterschieden: 1. Kokken und Staphylokokken, sowie Bacillus pyocyaneus; 2. Diplokokken und Streptokokken; 3. Bakterien der Coli- und Paratyphusgruppe; 4. Anaerobier und Nekrosebacillen. Die Gewinnung der Sera wird eingehend beschrieben. Die Verss. haben ergeben, daß die zur Förderung der Wundheilung verwendeten Antisera weder auf die gewöhnlichen Eitererreger wie Staphylokokken und Streptokokken noch auf die übrigen zur Coli-Typhus- und Anaerobiergruppe gehörigen Wundinfektionserreger (Malignes Ödem, Gasbrand usw.) eine baktericide Wirkung auszuüben vermögen. Trotzdem in allen Fällen die üblichen chirurgischen Indicationen neben der Serumbehandlung befolgt wurden, konnte den Series nur geringe oder meist gar keine besonders günstige Beeinflussung der Wundheilung zugesprochen werden. Hierbei war es gleichgültig, ob das Serum in getrocknetem oder fl. Zustande mit dem Wundflächen in Berührung gebracht oder dem Patienten subcutan oder intravenös injiziert wurde. Die Verss., mit multipartialen und polyvalenten Antiseris durch Verwendung möglichst vieler verschiedener Stämme und Arten einen günstigeren Verlauf der Wundheilung zu erzielen, sind demnach als mißlungen anzusehen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **27**. 471—75. 18/10. 483—87. 25/10. 1919. Hannover, Hygien. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) Borinski.

Max Klotz, *Behandlung der Diphtherie nach Behring oder Bingel?* Vf. empfiehlt dem Praktiker die unbedingte Anwendung des antitoxischen Serums. Aus der Erkenntnis, daß im Heilserum zwei Faktoren wirksam sind: die spezifische Heilwrkg. des Antitoxins und die unspezifische Wrkg. des artfremden Serums, wird die Folgerung abgeleitet, nicht einseitig den Antitoxingehalt des Heilserums in die Höhe zu treiben auf Kosten der unspezifischen Serumkomponente. Auch dem leeren Serum wohnen wichtige Heilkräfte inne. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 987—88. 20/10. 1919. Lübeck.) Borinski.

W. Misch, *Untersuchungen über den Abbau von Bakterien durch Abwehrfermente* (*Abderhaldensches Dialysierverfahren*). Mit Hilfe des Dialysierverf. wurde das Verhalten normaler Sera und künstlich erzeugter Antisera gegen durch Hitze abgetötete Bakterien aus der Typhus-Paratyphusgruppe, ferner gegen Bacterium Proteus u. Vibrionen, geprüft. Es ergab sich folgendes; Normale Sera von Menschen und verschiedenen Tierarten bauten die vorgelegten Bakterien ab, und zwar anscheinend bestimmte, für die betreffende Spezies spontan infektiöse Keime (Mensch: Typhus, Maus: Mäusetyphus) regelmäßiger und kräftiger. Eine gewisse spezifische Steigerung der Abbaufähigkeit ist durch Vorbehandlung mit Bakterien bei Kaninchen vielleicht erzielt worden, jedoch nur in beschränktem Grade. Ein Parallelismus zwischen „Abbau“ u. „Anaphylatoxinbildung“ konnte nicht nachgewiesen werden; mehrfach verhielten sich die Bakterien bei beiden Versuchsanordnungen direkt entgegengesetzt. Es können aber aus diesen Verss. keine bindenden Schlüsse gezogen werden, weil die gewählte Versuchsanordnung den optimalen Bedingungen der Anaphylatoxinbildung nicht entsprach. Im Vergleich zu den Ergebnissen, welche man bei den Immunitätsrkk. (z. B. Agglutination, Bakteriolyse usw.) zu sehen gewohnt ist, waren die Resultate bei dem Dialysierverf. wenig einheitlich, und die Ausschläge bei den einzelnen Verss. häufig recht gering. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 211—22. 27/10. 1919. Berlin, serolog. Abt. d. Inst. f. Infektionskrankh. „Robert Koch“.) Borinski.

Fritz Mras und **Robert Brandt**, *Beitrag zur Frage der Goldsolreaktion im Liquor cerebrospinalis.* (*Untersuchungen am Leichenliquor.*) Es wurde festgestellt, daß Leichenliquores von nicht luetischen Individuen mit einer gewissen Gesetzmäßigkeit positive Goldsolrk. ergeben, und zwar mit einer für positive Liquores von Syphilitikern charakteristischen Kurve. Vff. erörtern die Frage, ob den beiden formal gleichen Goldsolrkk., also den der positiven luetischen und der Leichenliquores, gleiche oder verwandte Ursachen zugrunde liegen.

Anhang: **Franz Schaffer**, *Über die Herstellung der Goldsole für Liquorreaktionen.* Das Temperaturoptimum für die B. eines brauchbaren Goldsols liegt bei 85—90°. Es ist erforderlich, reine Substanzen u. Glasgefäße aus Jenenser Glas zu verwenden. Zur Herst. des Sols wird folgendermaßen verfahren: Man erhitzt 500 ccm frisch destilliertes W. in einem Kolben aus Jenaer Glas mit breitem und niedrigem Hals und 750 ccm Inhalt auf einem Drahtnetz ohne Asbest bis auf 60° und gibt dann 5 ccm 1%ige Goldchloridlsg. u. 2 ccm Kaliumcarbonatlsg. aus einer Pipette zu. Hierauf läßt man unter zwei- bis dreimaligem Umschwenken die Fl. bis auf 85° erwärmen, nimmt das Thermometer heraus und den Kolben von der Flamme weg u. schwenkt nochmals gut um. Bevor man die Lsg. von dem Drahtnetz weggenommen hat, pipettiert man 2,5 ccm 5%ig. Traubenzuckerlsg. ab und läßt sie langsam in kleinen Portionen unter starkem Schwenken des Kolbens in die Mitte einfließen, ohne daß dabei Traubenzuckerlsg. an die heißen Kolbenwände kommen darf. Hierauf bewegt man den Kolben so lange unter starkem Schwenken über dem Drahtnetz, bis die gewünschte Färbung eingetreten ist. Gewöhnlich wird dabei die Fl. zuerst schwach rosa und beinahe gleich darauf dunkelrot. Die Färbung tritt bei richtigem Arbeiten ziemlich schnell nach Zugeben der Traubenzuckerlsg. ein. Sollte sie nicht eintreten, so setzt man noch 1—2 Tropfen Kaliumcarbonatlsg. zu, ohne jedoch das starke Schwenken dabei zu unterbrechen. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1021—24. 16/10. 1919. Wien, Abt. f. geschlechtskranke Frauen d. Kaiser Franz Josef-Spitals.) Borinski.

6. Agrikulturchemie.

G. Bredemann, *Die bisherigen Erfahrungen und die Aufgaben weiterer Forschung über den feldmäßigen Anbau der Nessel zur Fasergewinnung.* Es wird An-

bau und Vermehrung, Aussaat und Behandlung der Kulturen, Düngung, Ernte und Sortenauswahl besprochen. (Deutsche Faserstoffe u. Spinnpflanzen **1**. 231—35. 243 bis 244. Oktober 1919. Berlin.) SÜVERN.

E. A. Mitscherlich, *Vegetationsversuche mit verschiedenen Kalidüngesalzen und zur Phosphorsäurekalkdüngung.* (Unter Mitarbeit von **S. v. Saucken** u. **F. Iffland**.) Frühere Verss. (Landw. Jahrbb. **51**. 473—87. **52**. 279—96) haben ergeben, daß die Kaliumwrkg. des Kalinitrats bei einer gleichzeitig gegebenen stärkeren Gabe an Chlor den Wert der Kalidüngung ganz wesentlich herabsetzt. Infolgedessen mußte eine Düngung mit KCl bei stärkeren Gaben einen nachteiligen Einfluß auf die Vegetation ausüben. In den vorliegenden Verss. wurde diese Vermutung bestätigt; KCl übte bei geringer N-Gabe eine schädigende, bei höherer N-Gabe eine ertragssteigernde Wrkg. Vergleichende Düngungsverss. mit verschiedenen reinen Kaliumsalzen ergaben für K_2CO_3 die beste Wrkg.; dann folgten K_2SO_4, KNO_3, primäres und am Schluß sekundäres Kaliumphosphat. Beidüngung von $CaCO_3$ zur P_2O_5-Düngung hatte die P_2O_5-Wrkg. nachteilig beeinflußt. Beidüngung von Kalk in anderer Form (Gips, Kalknitrat) ergaben, daß Gips keinerlei Wrkg. ausübte, während Calciumnitrat einen ungünstigen Einfluß äußert. Verss. über die Bewertung der P_2O_5 durch verschiedene Kulturpflanzen führten noch nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. Zum Schluß macht Vf. noch auf einige Fehlerquellen aufmerksam (Störung des Nährstoffgleichgewichtes bei N-Kopfdüngung, Gießen mit Leitungswasser), mit deren Erforschung er sich noch weiter beschäftigen wird. (Landw. Jahrbb. **53**. 501—14. Juli 1919. Königsberg, Landw. Inst.) VOLHARD.

P. Krische, *Die Magnesiafrage bei der landwirtschaftlichen Verwendung von Kaliumsalzen.* Die Entdeckung WILLSTÄTTERS, wonach das Magnesium der hauptsächlichste Anteil anorganischer Natur im Chlorophyll ist, hat das agrikulturchemische Interesse wieder der Magnesiafrage zugewandt. Dazu kommt, daß der Endlaugenkalk, ein Abfallprod. der Kaliindustrie, der in wachsenden Mengen auf dem Düngemittelmarkt erscheint, hauptsächlich aus $MgCl_2$ besteht; auch die LÖWsche Lehre vom Kalkfaktor (Verhältnis von MgO : CaO in Pflanzenaschen) ist eine in der Wissenschaft viel behandelte, aber noch ungeklärte Frage. Vf. gibt einen kritischen, historischen Überblick über die einschlägige Literatur, aus der hervorgeht, daß die Frage der Magnesiawrkg. z. B. noch nicht erklärt ist, aber dringend einer gründlichen Bearbeitung bedarf. (Kali **13**. 245—49. August 1919.) VOLHARD.

Berthold Block, *Die Verwendung der Kalkofengase zur Kohlensäuredüngung.* Kurzer Bericht über die von RIEDEL (Tonind.-Ztg. **43**. 607. 619; C. **1919**. III. 737) vorgeschlagene Verwendung der Kalkofenkohlensäure zum Düngen, mit besonderer Berücksichtigung der Verwertung der Kalkofenanlagen der Zuckerfabriken im Sommer zum genannten Zweck. (Dtsch. Zuckerind. **44**. 399—401. 22/8. 1919.) BLOCH.

Chr. Barthel, *Beitrag zur Frage der Nitrifikation des Stallmiststickstoffs in der Ackererde.* Bei Verss. mit Ackererde von verschiedener Rk. unter für die Salpeterbildung besonders günstigen Verhältnissen zeigte sich, daß der in den ersten 4 bis 5 Monaten gebildete Salpeter-N stets nur einem (größeren oder geringeren) Teile des NH_3-N im festen Dünger entspricht. Ist somit die N-Wrkg. des festen Düngers im ersten Vegetationsjahre höchstwahrscheinlich nur seinem NH_3-N zuzuschreiben, so kann der Gehalt daran doch nicht als Norm für den Wert des Stallmistes als N-Dünger angenommen werden, weil, abgesehen von dem nur teilweisen Übergange im NH_3-N, die bekannte Nachwrkg. des Düngers anderen N-Verbb. zuzuschreiben ist. Innerhalb derselben Versuchsreihe war die für 100 Tle. NH_3-N des Düngers gebildete Menge Salpeter-N ungefähr konstant, unabhängig von der absol. Menge des Düngers. Die B. kann in Ackererde guter Kultur, aber von ausgeprägt saurer Rk., ebenso kräftig vor sich gehen wie in neutraler Erde. Daß in sauren Böden der N des $(NH_4)_2SO_4$ viel schlechter nitrifiziert wird, als organischer N, wurde be-

stätigt u. ist vielleicht durch die Zunahme der H'-Konz. zu erklären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **49**. 382—92. 22/10. 1919. Experimentalfältet bei Stockholm, Zentralanst. f. landwirtsch. Vers.-Wesen, Bakteriol. Lab.) Spiegel.

W. Stehlik. *Bekämpfung des Wurzelbrandes bei der Zuckerrübe durch ihre Züchtung.* Auf Grund mehrjähriger Verss. und züchterischer Praxis weist der Vf. beim Wurzelbrand die erbliche Veranlagung bei einzelnen Stämmen nach. Bei anderen Stämmen zeigt er den Weg, wie es möglich ist, gegen diese Krankheit immune Sorten durch Zucht zu erhalten. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **47**. 1—10. 1918. Rübenzuchtstation Semčitz, Böhmen.) Bloch.

E. Teichmann und **A. Andres**, *Calandra granaria L. und Calandra oryzae L. als Getreideschädlinge.* Die beiden Käferarten (Korn-, bezw. Reiskäfer) richten unter lagerndem Getreide großen Schaden an. Vf. behandelt im 1. Teil seiner Abhandlung die Biologie, im 2. Teil die Bekämpfung der Käfer. Biologische Bekämpfungsmethoden durch Infektion mit Milben u. anderen Schmarotzern kommen dabei nicht in Betracht, da sie für die menschliche Ernährung gesundheitliche Nachteile in sich schließen. Häufiges Lüften und trockenes Lagern hat sich als vorteilhaft erwiesen, da der Käfer Ruhestörung nicht liebt; von chemischen Mitteln CS_2, C_6H_5-NH_2, HCN) hat sich nur die Blausäure als sicher wirksam erwiesen, eine Erfahrung, die übrigens von anderen Autoren nicht in dem Umfange bestätigt wird. (Ztschr. f. angew. Entomologie 6. 1—24. Sept. 1919. Frankfurt, Biolog. Abt. d. hyg. Inst. d. Univ.) Volhard.

F. Burkhardt, *Zur Biologie der Mehlmotte (Ephestia Kuehniella Zeller).* Die Mehlmotte ist ein häufig beobachteter Schädling, dessen wirtschaftliche Bedeutung und Biologie vom Vf. eingehend skizziert wird. Die natürlichen Feinde der Mehlmotte sind unter den Schlupfwespen und den Milben zu erblicken; biologische Bekämpfung hat sich aber bis jetzt noch nicht mit nennenswertem Erfolg durchführen lassen. Schweflige Säure hat sich zwar als wirksames Bekämpfungsmittel erwiesen, doch wird durch Schwefeln erstens vermehrte Feuersgefahr bedingt, zweitens werden durch die schweflige Säure die Maschinenteile stark angegriffen, außerdem Getreide u. Mehl in Keim-, bezw. Backfähigkeit beeinträchtigt. Somit ist man auch bei Bekämpfung dieses Schädlings in erster Linie auf die Anwendung von HCN-Dämpfen angewiesen, die zwar sicher zum Ziele führt, aber auch gefährlich ist. (Ztschr. f. angew. Entomologie 6. 25—60. Sept. 1919. Berlin, Zoolog. Inst. d. Landw. Hochschule.) Volhard.

Vermorel und **Dantony**, *Vergleich der Wirksamkeit von gewöhnlichen und caseinhaltigen Bordeauxbrühen für den Schutz der Trauben.* Der Zusatz von Casein zu den Kupferkalkbrühen sichert ihre Netzfähigkeit und demgemäß eine gleichmäßige Verteilung des schützenden Kupfers auf der Oberfläche der behandelten Pflanzenteile. Auch haftet das Cu bei Anwendung der caseinhaltigen Brühe trotz Regen u. Sturm besser auf ihnen, ohne daß die Löslichkeit sich vermindert. Dies ist von Wichtigkeit, weil eine neue Bespritzung der Beeren, wenn sie erst in den Blättern verborgen sind, nicht mehr fruchtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 439—40. 1/9. [25/8.*] 1919.) Spiegel.

H. Fühner, *Blausäuredesinfektion und Blausäurevergiftung.* Vf. erörtert die praktische Verwendung der Blausäure bei der Schädlingsbekämpfung (vgl. auch Dtsch. med. Wchschr. **45**. 847; C. **1919**. III. 579). (Pharm. Zentralhalle **60**. 487 bis 492. 23/10. 1919. Pharmak. Inst. d. Univ. Königsberg.) Manz.

A. d'Angremond, *Untersuchungen über das Abtöten von Lasioderma serricorne Fabr. im Tabak durch Hitze und durch Benzin.* Diese Verss. wurden angestellt, als während des Krieges auf Java Schwefelkohlenstoff zum Abtöten der Schädlinge in den Ballen geernteten Tabaks knapp wurde. Sie ergaben: Der Wärmegrad von 50° tötet in 3 Stdn. die Lasiodermalarven sicher, nach 5 Stdn. auch die Eier. Um

auch das Innere der Ballen zu desinfizieren, ist es angebracht, die Raumtemp. auf 55—60° zu bringen. Eine Dosis von $1^1/_2$ l Benzin auf den cbm vernichtet in 4 × 24 Stdn. alle Lasiodermakäfer, -larven u. -eier. Zur Anwendung der Wärmedesinfektion müssen die Räume gut hergerichtet sein. Die Benzindesinfektion wirkt sehr gut, ist aber für normale Zeiten zu teuer. (Mitt. d. Versuchsstation f. Vorstenlandschen Tabak Nr. **36**. 1—28. Sep. 25/10. [April] 1919. Klaten.) Hartogh.

J. J. Ott De Vries, *Über den Einfluß, den der Übergang von der Weide zum Stall und umgekehrt ohne Futterveränderung auf die Eigenschaften des Butterfettes hat.* Die im Vorjahr (C. **1919**. I. 1046) ausgeführten Verss. wurden wiederholt. Die Ergiebigkeit der Milchkühe ändert sich wenig, solange die Fütterung nicht geändert wird. Eine sehr große Milchzunahme verursacht aber der Übergang von Winterstallfütterung zur Ernährung mit frisch geschnittenem Gras. Auch die Konstanten der Butter ändern sich kaum bei unveränderter Nahrung. Nur geht bei der im Stalle verminderten Körperbewegung die Jodzahl merklich zurück. Auch umgekehrt bei dem Frühjahrsübergang auf die Weide war die Milch u. die Butter nicht verändert. Die geringen Abweichungen in Jodzahl und Brechungsindex gehen nicht über den Umfang der Tagesschwankungen hinaus. (Jahresbericht der Vereinigung zum Betriebe einer Mustermilchwirtschaft in Hoorn für **1918**. 24—27. 11/10. 1919. Hoorn, Sep. v. Vf.) Hartogh.

F. Bibliographie.

Baumhauer, H., Kurzes Lehrbuch der Mineralogie mit einem Abriß der Petrographie. 4. Auflage. Freiburg 1919. 8. VIII und 234 SS. mit 196 Figuren. Mark 6,90.

Binz, A., Kohle und Eisen. 2. Auflage. Leipzig 1919. 8. 120 SS. mit Figuren. Pappband. Mark 2,50.

Bräuer, P., Ionentheorie. Leipzig 1919. 12. IV u. 51 SS. mit 9 Figuren. Mark 1.

Chemie der Erde. Beiträge zur chemischen Mineralogie, Petrographie u. Geologie. Herausgegeben von **G. Linck.** Band I. Heft 4. Jena 1919. gr. 8. SS. I bis III u. 351—476 mit 14 Figuren.

Band I, jetzt vollständig, 479 SS. mit 1 Tafel u. 64 Figuren. Mark 20.

Engelhardt, A., Handbuch der Seifenfabrikation. 3. Auflage, neubearbeitet von **F. Wiltner.** 2 Bände. Wien 1919. 8. VIII u. 444 SS. mit 120 Figuren. Mark 12.

Escard, J., Les Fours Electriques industriels et les fabrications électrothermiques. Paris 1919. gr. in-8. av. figures. (Fr. 40.)

Fröhner, E., Lehrbuch der Toxikologie für Tierärzte. 4., neubearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von **G. Schröter.** Stuttgart 1919. gr. 8. VIII u. 416 SS. Mark 24.

Goldschmidt, V., Atlas der Krystallformen. (Etwa 6 Bände in je 2 Teilen: Tafeln u. Text.) Band IV: Fergusonit-Ixionolith. Heidelberg 1918. 4. 133 Tafeln u. 212 SS. Text. Pappband. Mark 44.

Greene, J. A., Treatise on British Mineral Oil. With contributions by E. H. H. Craig, W. R. Ormandy, A. Campbell a. o. London 1919. roy. 8. cloth. (21 s.)

Haas und **Metzner, E.**, Theorie u. Anwendung des logarithmischen Rechnens und des Rechenschiebers zum Selbststudium, besonders für den Gebrauch in Laboratorien. Göttingen 1919. 8. 24 SS. Mark 2.

Haberlandt, G., Das Ernährungsproblem u. die Pflanzenphysiologie. Berlin 1918. 4. 28 SS.

Harries, C., Untersuchungen über die natürlichen u. künstlichen Kautschukarten. Berlin 1919. gr. 8. VI u. 258 SS. mit 9 Figuren. Mark 24.

Haselhoff, E., Wasser und Abwässer. Ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung. 2. Auflage. Berlin 1919. 12. 143 SS. Mark 1,25.
Hausbrand, E., Hilfsbuch für den Apparatebau. 3., neubearbeitete Auflage. Berlin 1919. 8. V u. 132 SS. mit 161 Figuren. Halbleinenband. Mark 10.
Henrich, F., Der Gang der qualitativen Analyse für Chemiker und Pharmazeuten. Berlin 1919. 8. IV u. 42 SS. mit 4 Figuren. Mark 2,80.
Herz, W., Über die Lösungen. Einführung in die Lehre von den wahren u. kolloidalen Lösungen, die Dissoziationstheorie und das Gesetz der chemischen Massenwirkung. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1919. 8. V u. 67 SS. Mark 5.
Hofmann, K. A., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 2., neu bearbeitete Auflage. Braunschweig 1919. gr. 8. XX u. 744 SS. mit 7 farbigen Spektraltafeln und 122 Figuren. Mark 21.
Jonas, J., och **Vanggaard, A. L.**, Materialkemi for Maskin- og Elektroteknikere. 2., omarbejdede udgave. Kjöbenhavn 1919. 8. 144 pg. (Kr. 3,50.)
Kanthack, R., Tables of Refractive Indices of Essential Oils. London 1918. 8. 148 pg. cloth. (15 s. 4 d.)
König, J., Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4., vollständig umgearbeitete Auflage. (3 Bände.) Bd. I: Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel. Nachtrag, bearbeitet von **J. Grossfeld**, **A. Splittgerber** und **W. Sutthoff**. (2 Teile.) A: Zusammensetzung der tierischen Nahrungs- und Genußmittel. Berlin 1919. gr. 8. VIII u. 594 SS. Halbleinenband. Mark 40.
Künen, J. P., Die Eigenschaften der Gase. Kinetische Theorie der Gase; Zustandsgleichung. (Band III des von W. Ostwald und C. Drucker herausgegebenen Handbuchs der allgemeinen Chemie.) Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 548 SS. mit 12 Figuren. Mark 50.
Lampa, A., Lehrbuch der Physik zum Gebrauche für Studierende. 2. Auflage. Wien 1919. gr. 8. VIII u. 565 SS. mit 293 Figuren. Gebunden. Mark 20.
Das **Lebensmittelgewerbe**. Handbuch für Nahrungsmittelchemiker, Apotheker, Ärzte, Tierärzte usw. Unter Mitwirkung von K. Baier, A. Günther u. a. herausgegeben von **K. v. Buchka**. Band IV (Milch u. Milcherzeugnisse; Süßstoffe; Bier). Leipzig 1914. Lex. 8. XII u. 412 SS. mit Figuren. Mark 40.
Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände, 1914—1919. 910, 761, 718 u. 424 SS. mit Figuren. Mark 170.
Mitri, A. de, La fabbricazione delle Materie Coloranti derivate dal catrame di carbon fossile. Torino 1919. in-8 gr. c. figure. (L. 30.)
Mercier, C., Manual of the electro-chemical Treatment of Seeds. London 1919. 8. cloth. (3 s. 6 d.)
Oppenheimer, C., und **Weiss, O.**, Grundriß der Physiologie für Studierende und Ärzte. (2 Teile.) Tl. I: Biochemie, von **Oppenheimer**. 2. Auflage. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 476 SS. Halbleinenband. Mark 16.
Ostwald, W., Prinzipien der Chemie. Einführung in alle chemischen Lehrbücher. (1907.) Anastatischer Neudruck. Leipzig 1919. gr. 8. XV u. 540 SS. Mark 16.
Pringsheim, H., Die Polysaccharide. Berlin 1919. 8. V u. 108 SS. Mark 9.
Scheminzky, F., Die Emanation der Mineralien. Theoretisch-experimentelle Studie. Diessen 1919. 8. mit 3 Tafeln u. 7 Figuren. Mark 6,50.
Smith, E. F., Chemistry in old Philadelphia. Philadelphia 1919. 8. 106 pg. with 6 figures.
Turpin, F., Etude sur les Métaux industriels. Paris 1919. 8. av. figures. (fr. 10.)
Wulff, L. Beiträge zur Zuckerkrystallisation. Parchim 1919. 8. 24 SS. Mark 1.

Schluß der Redaktion: den 22. Dezember 1919.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 3. (Wiss. Teil.) 21. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Eugen Nickel, *Einiges über die Rolle des Zufalles bei chemischen Erfindungen und Entdeckungen.* Die Bedeutung unerwarteter Versuchsergebnisse für die Förderung chemischer Wissenschaft u. Technik wird an Beispielen aller Zeiten gezeigt. (Pharm. Ztg. **64**. 733—34. 15/11. 743—44. 19/11. 751—52. 22/11. 1919. Zoppot.) MANZ.

L. Krauss, *Emil Fischer* †. Nachruf. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **59**. 504. 1/8. 515—16. 5/8. 1919.) MANZ.

Max Sembritzki. Nachruf für den langjährigen technischen Direktor der Papierfabrik Schlöglmühl MAX SEMBRITZKI. (Wchbl. f. Papierfabr. **50**. 2536. 4/10. 1919.) SCHWALBE.

Dem Andenken *Alfred Schneiders.* Nachruf. (Pharm. Zentralhalle **60**. 529 bis 531. 13/11. 1919.) MANZ.

Harry Schmidt, *Notiz über eine besondere Klasse von Determinanten und ihre Anwendung bei Stabilitätsstudien an Atommodellen.* Vf. entwickelt einen Determinantensatz, den er bei Unters. der Elektroneringe des THOMSONschen Atommodelles verwendet. (Physikal. Ztschr. **20**. 446—48. 1/10. [Mai.] 1919. Hamburg, Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Harry Schmidt, *Gleichgewichts- und Stabilitätsstudien am Haasschen Modell des positiven Kernes der Atome.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. HAAS, Physik. Ztschr. **18**. 400; C. **1917**. II. 586; s. auch vorst. Ref.) Um für die einzelnen Elemente zu spezielleren Kernkonstitutionsbildern zu kommen, wurde eine eingehendere Unters. der Möglichkeit u. Stabilität von Gleichgewichtsguständen ruhender u. rotierender Elektronengruppen im THOMSONschen Atombild durchgeführt. Die Ermittlung der Gleichgewichtszustände geschah auf Grund der Forderung, daß die potentielle Energie der gesamten Konfiguration ein Extremum werden muß. Bei der Durchführung der Rechnungen wurde mit großem Nutzen Gebrauch von dem in der vorangehenden Mitteilung mitgeteilten Determinantensatz gemacht. Sämtliche vom Vf. aufgezählten Grundformen von Elektronenanordnungen liefern im allgemeinen eine große Anzahl möglicher Gleichgewichtslagen. Die Struktur der Gruppierungen ist um so sperriger, je geringer die Ladung der positiven Kugel ist, und für jede Form der Anordnung lassen sich die Mindestwerte dieser Kugelladung berechnen, welche zur Ermöglichung einer Gleichgewichtslage erforderlich sind. Die große Fülle der an sich möglichen Gleichgewichtslagen wird aber sehr reduziert, wenn man die Stabilität der Gleichgewichtszustände als weitere Forderung hinzutreten läßt. Es ergibt sich, daß falls überhaupt die Möglichkeit stabiler Anordnungen von größeren Elektronenzahlen im Sinne der HAASschen Kerntheorie besteht, diese nur in Form mehrfacher, ebener Ringe von verschiedenen Elektronenzahlen oder aber von solchen räumlichen Anordnungen in Frage kommen kann, bei denen sich mehrere einfache Ringe von verschiedenen Elektronenzahlen in parallelen Ebenen symmetrisch um eine durch den Kugelmittelpunkt laufende Achse angeordnet befinden. (Physikal. Ztschr. **20**. 448—50. 1/10. [4/6.] Hamburg, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

O. Hinsberg, *Über Valenzzentren. IV.* (III. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **96**. 166.) Vf. bringt noch einige Betrachtungen über seine früher entwickelte Theorie

der mehrfachen Valenzzentren und setzt dieselbe in Zusammenhang mit der Betrachtungsweise von Bohr. Vf. versucht, mit Hilfe seiner Theorie die zusammenfassende Erklärung einer Reihe von Erscheinungen, welche bisher isoliert dastanden. 1. Diskontinuitäten im periodischen System. Das rapide Abfallen des F. und Kp. beim fünften Glied der Reihe erklärt sich aus dem Auftreten eines neuen, zweiten Valenzzentrums im Atom der Elemente der Gruppen 5—7. — 2. Die empirisch aufgefundene Regel, nach der bei vielen Elementen die Zahl 8 als Summe der positiven und negativen Valenzen auftritt, erklärt sich dadurch, daß die Elemente der Gruppen 5—7 Sauerstoff gegenüber die Gesamtvalenzzahl, Wasserstoff gegenüber die Differentialvalenz betätigen. — 3. Das Auftreten der nullwertigen Elemente am Ende der Reihen 1, 2, 4 und 6 erscheint als Fortsetzung des Valenzausgleichs der beiden Kerne, wie er bei den Gruppen 5—7 erfolgt. In ähnlicher Weise erklärt Vf. die Fähigkeit vieler Elemente der Gruppen 6 und 7 zur B. von Anionen, die B. der Oniumverbb., die Ringäquivalenz des zweikernigen S-Atoms und der Gruppe CH=CH, d. h. die große Ähnlichkeit von Thiophen und Bzl., die bei den organischen Schwefelverbb. beobachteten Isomerien und die Molekulargröße der Metalloide. Das hier Vorgebrachte gilt im allgemeinen nur für die Reihen 1, 2, 4 und 6 des periodischen Systems; die Reihen 3, 5 und 7 zeigen eine andere Art der Anordnung, bezw. Wertigkeit der Valenzzentren. Vf. hat früher für die dritte und für die fünfte Reihe ein maximal sechswertiges Valenzzentrum angenommen, welchem sich ein maximal vierwertiges Valenzzentrum angliedert. Vielleicht liegen die Verhältnisse aber noch komplizierter. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 232—38. August. [24/4.] 1919. Freiburg i. B.) Posner.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Die Theorie der zweifachen Affinität.* Neben positiver und negativer Affinität war früher (Journ. Chem. Soc. London **111**. 253; C. **1918**. I. 60) noch zwischen primärer und sekundärer Affinität unterschieden worden, von denen die letztere nur nach Sättigung der ersteren in Wrkg. treten kann. Die sekundäre Valenz entsteht dadurch, daß bei der B. einer Verb. aus zwei einwertigen Atomen eine Verschiebung eines Elektrons vom positiven Atom zum negativen eintritt, wobei am positiven Atom *u* vom Kern ausgehende, am negativen Atom ebensoviel von den Elektronen ausgehenden Kraftlinien frei worden. Bei der Dissoziation der Verb. wird also das Kation eine sekundäre negative, das Anion eine sekundäre positive Affinität haben; werden bei der Rückbildung der Molekel aus den Ionen von den *u* Kraftlinien *v* wieder abgesättigt, so ist $u - v$ das Maß der ungesättigten sekundären Valenzen der Bestandteile der Verb. Die sekundäre negative Affinität muß, da die Kraftlinien vom Kern ausgehen, gleichmäßig auf der Oberfläche der Atomsphäre verteilt sein, während die positive auf die verhandenen Elektronen verteilt und damit lokalisiert ist. Ein großes Volumen des positiven Atoms muß einen kleinen Wert von *v* zur Folge haben, wodurch $u - v$ groß wird, was die Verb. zu einem starken Elektrolyten machen muß; dem entspricht es, daß die Alkalisalze die stärksten Elektrolyte sind. Mit der Abnahme des Volumens wächst aber die auf die Oberflächeneinheit bezogene Intensität der Affinität; es wird also verständlich, daß Elemente mit kleinen Atomvolumen sehr beständige komplexe Verbb. bilden. Ist in einer Verb. AB_x $x = 1$, so kann die sekundäre negative Affinität von A nur zum Teil gesättigt sein; bei wachsendem x wird aber die Oberfläche von A immer mehr unter den Einfluß von B gebracht, was eine Abnahme der Fähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation herbeiführt. Sind möglichst viele B symm. um A herum gelagert, so sind die Verbb. unpolar, doch kommen hierbei auch die relativen Atomvolumen in Frage. Unsymmetrische, unpolare Verbb. wie CO u. NO können entstehen, wenn A nicht ganz gesättigt ist. Die Koordinationszahlen komplexer Verbb., die wegen der notwendigen symm. Lagerung nur 4, 6 oder 8 betragen können, sind in ihrer

Größe mehr durch die relativen Molvolumen als durch die Intensität der Affinität bestimmt. Falls in einem Komplexe wie dem Hexamminkobaltiion die sekundäre negative Affinität des Co vollständig durch die sekundären positiven Affinitäten des NH_3 gesättigt sind, bleiben noch die sekundäre nnegativen Valenzen der 18H übrig, um die Anionen zu binden. Ist aber das Co nicht völlig gesättigt, so vermag es noch anziehend auf die Elektronen des Anions zu wirken; in dieser Weise wird der spontane Übergang des Aquopentamminkobaltichlorids in Chlorpentamminkobaltichlorid zu erklären sein.

In der Reihe der Oxyde eines Metalls: MO, MO_2, MO_3, MO_4, kommt mit zunehmendem O-Gehalt ein immer größerer Teil der Oberfläche von M unter den Einfluß der O-Atome, bis in der Stufe MO_4 die Möglichkeit unpolarer Verbb. auftritt, die in OsO_4 und RuO_4 annähernd verwirklicht ist. Bei fortschreitender Oxydation muß wegen der gleichmäßigen Verteilung der Affinität auf der Oberfläche von M die freie sekundäre Affinität der bereits vorhandenen O abnehmen. Die Hydratation der Metalloxyde kann darauf zurückgeführt werden, daß sie oft einen hohen Wert von $u - v$ haben, während der für W. klein ist; der Unterschied beruht darauf, daß der O in Oxyd und W. elektrisch ungleichwertig ist; durch die Hydratation wird der Unterschied aufgehoben. Da mit wachsendem O-Gehalt eines Oxydes die freie sekundäre Affinität des O abnimmt, wird der H in OH-Gruppen weniger fest gebunden und kann leichter dissoziieren, die sauren Eigenschaften müssen also mit dem O-Gehalt wachsen. Die katalytische Aktivität der Säuren kann auf Grund der Identität des $H^{\cdot}$ mit dem positiven Kern des H-Atoms erklärt werden. Gelangt ein $H^{\cdot}$ in Berührung mit einer ionisierenden Molekel, so kann es einen Teil der Kraftlinien, die vom Kern des einen Atoms zu den Elektronen des anderen laufen, an sich ziehen, was zwar jedes andere Kation auch könnte, aber niemals mit der Intensität des $H^{\cdot}$, weil dieses das einzige Ion mit Kerndimension ist. Undissoziierte Säuren von ausreichender Stärke können ebenfalls katalytisch wirken, da nach der Theorie das H der stärksten möglichen Säure die gleiche sekundäre negative Affinität wie $H^{\cdot}$ hat. Durch Solvation wird die katalytische Aktivität herabgesetzt. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 278—91. April 1919. 23/10. 1918].) Franz.

W. Windisch und **Walther Dietrich**, *Über Gleichgewichtszustände in Lösungen.* Die Arbeit enthält Unterss. theoretischer Natur zur Selbstinformierung über die neuen Titrationsverff. Vff. gehen auf die komplizierten Verhältnisse an dieser Stelle nicht näher ein. (Wchschr. f. Brauerei **36**. 318. 1/11. 1919. Berlin, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) Rammstedt.

J. Arvid Hedvall, *Über das Reaktionsvermögen im festen Aggregatzustand.* (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. **31**. 155—59; C. **1919**. III. 842.) Vf. berichtet zusammenhängend über den Stand der Unterss. über Mischkrystalle u. feste Lsgg. (Svensk Kem. Tidskr. **31**. 168—71. 16/10. 1919. Stockholm.) Günther.

Emil Beck, *Zum experimentellen Nachweis der Ampèreschen Molekularströme.* (Physikal. Ztschr. **20**. 490—91. — C. **1919**. III. 942.) Byk.

M. de Broglie, *Über die X-Strahlenspektren der Elemente.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 854; C. **1919**. IV. 484.) Nach der Theorie von Sommerfeld stehen die Frequenzunterschiede gewisser Linien in X-Strahlenspektren (insbesondere der Unterschied zwischen den Frequenzen der beiden Linien des Dupletts α der K-Serie) im Zusammenhang mit einem grundlegenden Frequenzintervall, das bei den Spektren des Wasserstoffs und Heliums für die Lichtwellen ermittelt worden ist; es hat nach den Messungen von Paschen den Wert $\Delta\,\nu_H =$ 0,3645 ($\pm$0,0045). Vf. hat die Frequenzunterschiede eines scharflinigen K-Spektrums des *Rhodiums* gemessen und unter der Voraussetzung, daß für die Wellenlänge von $K\alpha_2$ $\lambda = 0{,}616 \cdot 10^{-8}$ ist, folgende Werte erhalten:

Linien	Frequenzunterschiede gegen α_2
α_2	0
α_1	$1{,}16 \cdot 10^6$ ($\pm 0{,}02$)
β_1	$21{,}61 \cdot 10^6$
β_2	$25{,}65 \cdot 10^6$

Die erste Differenz gestattet, $\Delta \nu_H$ nach der Formel:

$$\Delta \nu_H = 1{,}16 \cdot 10^6 / (N - 3{,}5)^4 (1 + \varepsilon)$$

zu berechnen, worin N (Stellung des Rh) = 45 u. $\varepsilon = 0{,}057$ ist. Man erhält so $\Delta \nu_H = 0{,}369$ in guter Übereinstimmung mit dem optischen Wert von PASCHEN. Die übrigen Frequenzunterschiede lassen sich in gleicher Weise mit den L-Linien des Rh durch die additiven Formeln: $K\beta_1 - K\alpha_1 = L_\alpha$, $K\beta_2 - K\alpha_1 = L_{\beta 2}$ vergleichen; die Übereinstimmung ist für die zweite Formel ziemlich gut, für die erste mäßig.

Zur Ergänzung der Unters. des *Absorptionsspektrums* des *Radiums* ließ Vf. das einfallende Strahlenbündel durch ein Celluloidrohr mit 2 mm Wandstärke gehen, das eine Lsg. von Radiumchlorid (25 mg im ccm) enthielt. Infolge Fehlens der Ba-Bande und der sehr schwachen Absorption des Celluloids waren die beiden ersten L-Banden des Ra deutlich zu sehen; ihre Wellenlängen waren für $L_1 : \lambda = 0{,}802 \cdot 10^{-8}$ cm, für $L_2 : \lambda = 0{,}670 \cdot 10^{-8}$ cm. Eine schwache Bande liegt bei $\lambda = 0{,}707 \cdot 10^{-8}$ cm. Die beiden Banden L_1 und L_2 des Ra weisen diesem eine der Atomzahl 88 entsprechende Stellung zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 134 bis 136. 21/7. [15/7.*] 1919.) BUGGE.

A. **Korn**, *Eine mechanische Theorie der Serienspektra. I. Die Grundlagen.* Die Grundanschauung der elektromagnetischen Lichttheorie wird vom Vf. adoptiert, daß als Ursache der Lichterscheinungen ein elektromagnetisches Feld angesehen wird, hervorgerufen durch mechanische Schwingungen elektrischer Teilchen, wobei die Schwingungsdauern in den Grenzen liegen sollen, welche man als die Grenzen des sichtbaren Spektrums bezeichnet. Wer eine wirklich mechanische Theorie wünscht, wird dabei noch die mechanische Natur der elektrischen Teilchen und des durch ihre Bewegung hervorgerufenen elektrischen Feldes zu ergründen haben, wobei man die früher vom Vf. entwickelte, mechanische Theorie des elektrischen Feldes zu Hilfe nehmen kann. Wer dies nicht wünscht, kann die hier auseinander gesetzte Theorie als Ergänzung der elektromagnetischen Theorie des Lichtes betrachten. Es wird für je zwei Teilchen ein Wechselwirkungsgesetz aufgestellt und dadurch ein System geschaffen, von welchem die Lichtschwingungen einer Spektralserie ausgehen können. (Physikal. Ztschr. **20**. 491—94. 1/11. [20/6.] 1919.) BYK.

Otto Meissner, *Colorimetrische Untersuchungen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **20**. 83; C. **1919**. I. 747.) Vf. hat den Anwendungsbereich von sieben ihm von OSTWALD übersandten Farbfiltern bestimmt. Er hat weiter noch einige Unterss. über das Ausbleichen der Filter am Tageslicht angestellt. Die Reinheit der Löschblattfarben sinkt etwa binnen Monatsfrist auf die Hälfte. Er teilt einige Daten über Blattfärbungen im Herbst und Frühling mit. (Physikal. Ztschr. **20**. 443—46. 1/10. [26/5.] 1919. Potsdam.) BYK.

F. Grandjean, *Über die Interferenzstreifen, welche durch Reibung und durch Elektrizität in gewissen anisotropen Flüssigkeiten hervorgerufen werden.* Wenn eine anisotrope Fl. u. Mk. beobachtet wird zwischen zwei Spaltblättchen verschiedener Substanzen, von denen das eine gewölbt ist, so daß beide sich an einer Stelle berühren, so treten beim Aneinanderreiben der Blättchen durch Verschieben des einen Interferenzstreifen auf. Dieselben können auch durch Elektrizität hervorgerufen werden. Die Versuchsanordnung u. die beobachteten Erscheinungen werden beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 494—96. 30/9. 1918.) BISTER.

W. T. David, *Der Ursprung der Strahlung bei einer Gasexplosion.* Vf. stellt

die Frage, wie weit die starke, bei Explosionen beobachtete Strahlung thermischen und wie weit sie chemischen Ursprunges ist. Es überwiegt die langwellige Strahlung von mehr als 2 μ; die kurzwellige wird chemischen Prozessen zugeschrieben. Vf. knüpft daran einige Bemerkungen über die Art und Weise, wie sich die Schwingungsenergie innerhalb der Moleküle teilweise durch Strahlung, teilweise durch Abgabe bei den Zusammenstößen ausgleicht. (Philos. Magazine [6] **38**. 492 bis 494. Oktober 1919.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

Paul Schreiber, *Eine Näherungsformel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes.* Eine graphische Darst. auf logarithmischem Doppelpapier zeigt, daß die Sättigungsspannung des W.-Dampfes mit für graphische Zwecke ausreichender Genauigkeit durch eine Formel von der Gestalt $\log s = \log p + q \log T$ dargestellt wird, wobei p und q zwei Konstante. (Physikal. Ztschr. **20**. 496—97. 1/11. [15/6.] 1919. Dresden.) BYK.

E. Briner und **Ph. Naville**, *Wirkung der Druckerniedrigung auf die Bildung des Stickoxyds mit Hilfe des elektrischen Bogens.* (Journ. de Chim. physique **17**. 329—63. 30/6. 1919. — C. **1919**. III. 804.) BYK.

J. Franck und **P. Knipping**, *Die Ionisierungsspannungen des Heliums.* Alle bisher vorliegenden indirekten Methoden zur Messung des Ionisationspotentials des He liefern Werte, die zwar angenähert mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen. Aber ihre Genauigkeit genügt nicht zu einer scharfen Prüfung der vorgeschlagenen, an das BOHRsche angeschlossenen Atommodelle, während die direkten Bestst. zwar genauer sind, aber nicht das Ionisationspotential, sondern das Resonanzpotential des He darstellen. Bei dieser Sachlage erschien es den Vff. erwünscht, eine genaue Best. des Resonanzpotentials u. des Ionisationspotentials zur Abtrennung eines u. beider Elektronen des He vorzunehmen, um so den Energieaufwand kennen zu lernen, der zur vollständigen Zerlegung des Atoms in seine Bestandteile aufzuwenden ist. Bei den Verss. diente ein dünner, elektrisch geglühter Pt-Draht als Elektronenquelle. Er war von zwei koaxial angeordneten Pt-Drahtnetzen umgeben, die ihrerseits von einem Pt-Zylinder umschlossen wurden. Die Verwendung des zweiten Netzes, das den früheren Versuchsanordnungen gegenüber eine Neuerung darstellt, ergab die Möglichkeit der Benutzung einer größeren Anzahl von neuen Schaltungen, so daß für jeden Elektronensprung die günstigsten Bedingungen erprobt werden konnten. Bei der Best. der Resonanzspannung wurde davon ausgegangen, daß sie nahe bei 20,5 Volt liegen müsse. Eine möglichst genaue Best. dieser Konstanten erschien deshalb besonders notwendig, da voraussichtlich die bekannten Hauptserien des He von zweiquantigen Bahnen ausgehen. Ist diese Anschauung richtig, so kann man aus der Resonanzspannung u. der Grenze derjenigen Serie, die von dem durch die Resonanzspannung angeregten He ausgeht, die Ionisierungsspannung berechnen. Es sollten hiernach zwei Resonanzspannungen existieren, die sich um 0,8 Volt unterscheiden. Man muß ein Verf. anwenden, bei dem man sicher ist, welche von den beiden möglichen Resonanzspannungen bei der Messung beobachtet wird. Als Gesamtmittel ergibt sich für die Resonanzspannung 20,5 $\pm$ 0,25 Volt. Aus diesem Wert ermittelt sich die Ionisierungsspannung zur Wegnahme eines Elektrons unter den angeführten Voraussetzungen zu 25,3 $\pm$ 0,25 Volt. Es wurde auch gezeigt, daß bei 20,5 Volt, wie es sein muß, eine Lichtemission einsetzt; aber die Genauigkeit der Best. ist derjenigen des Resonanzpotentials unterlegen. Das zweite zu erwartende Maximum ist bei möglichst reinem Gas andeutungsweise zu erkennen; sogar auch ein drittes Maximum, das ebenfalls nach der Theorie vorhanden sein sollte. Bei der direkten Messung der Ionisierungsspannung muß man, um den Beginn der Ionisation scharf

nachweisen zu können, das Prinzip anwenden, den Elektronen auf einer oder wenigen freien Weglängen die Geschwindigkeit zu geben, die der angelegten Spannung entspricht, und nachdem sie diese Geschwindigkeit erreicht haben, muß man den Elektronen möglichst viel Gelegenheit zum Zusammenstoß mit Atomen geben, ehe sie durch elektrische Gegenfelder abgebremst werden. Als Mittelwert der Beobachtungen ergab sich für die Ionisierungsspannung 25,4 ± 0,25 Volt. Eine weitere Best. der Ionisierungsspannung wurde durch Nachweis des unelastischen Stoßes der Elektronen bei etwa 25 Volt ausgeführt. Man könnte einwenden, daß trotz der Übereinstimmung mit dem aus den Serienenden und dem Resonanzpotential berechneten Wert des Ionisationspotentials bei 25,4 Volt nicht die wirkliche Ionisation, sondern ein anderer Elektronensprung, etwa zu einer dreiquantigen Bahn, einsetzt, u. an diesen erst die bekannten He-Serien anschließen, so daß die wahre Ionisationsspannung über 29 Volt liegen würde. Das ist zwar unwahrscheinlich, aber um jeden Zweifel auszuschließen, haben Vff. noch die Ionisierungsspannung bestimmt, die gebraucht wird, um dem He-Atom beide Elektronen auf einmal fortzunehmen. Bei der Best. dieser Größe muß man, wenn man nach dem gewöhnlichen Verf. arbeitet, sehr reines Gas anwenden, da bei der hohen Elektronengeschwindigkeit alle Verunreinigungen so weit ionisiert werden, daß der gesuchte Effekt überdeckt wird. Aus dem gleichen Grunde muß der Druck niedrig sein. Der Mittelwert der ausgeführten Messungen ergab 79,5 ± 0,3 Volt. Hieraus ergibt sich durch Subtraktion die Ionisationsspannung zum einfach geladenen He-Atom in Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert wieder zu 25,4 Volt. (Physikal. Ztschr. **20**. 481—88. 1/11. [26/6.] 1919. Berlin-Dahlem, Physikal. Abt. des Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Physik, Chemie u. Elektrochemie.) Byk.

Harry N. Holmes, **Wilford E. Kaufmann** und **Henry O. Nicholas**, *Die Vibration und Synerese von Kieselsäuregelen.* Wird ein Gefäß, das *Kieselsäuregel* enthält, leicht beklopft, so gerät das Gel in Schwingungen, die einen *Ton* erzeugen, der 2 Oktaven über dem mittleren *c* liegt. Besonders geeignet ist ein Gel, das man durch Zufügen einer Wasserglaslsg. von der D. 1,15 zum gleichen Vol. 6-n. HCl erhält; in ungefähr 1 Stde. bildet sich ein festes Gel, das seine höchste Schwingungsfrequenz in etwa 2 Tagen erreicht. Man benutzt am besten Reagensgläser von 150 mm Länge und 17 mm Durchmesser, die mit rund 20 ccm Gelmischung gefüllt sind. Die Tonhöhe ändert sich nicht mit der Länge der Gelsäule, wohl aber variiert die Schwingungszahl ungefähr umgekehrt mit dem Durchmesser. Mit zunehmender Konz. der gebildeten Kieselsäure steigt auch die Tonhöhe; werden zur Bereitung des Gels verschiedene Säuren benutzt, so geben solche Gele, die mit höher ionisierten Säuren dargestellt wurden, einen höheren Ton. Überschuß von Mineralsäuren bewirkt Erhöhung, Überschuß an organischen Säuren Erniedrigung der Schwingungszahl. Bei dem Zustandekommen des Tones spielt offenbar die Spannung im Gel die Hauptrolle; daß solche Spannungszustände in dem sich als starrer, fester Körper verhaltenden Gel bestehen, beweist die zu beobachtende beträchtliche Kontraktion in Gläsern mit vaselinierter Wandung. — Als „*Synerese*" bezeichnen Vff. die Abscheidung von wss. Lsgg. aus hoch hydratisierten Substanzen wie SiO_2-Gelen (capillar gebundenes W. ist hierbei nicht in den Ausdruck „Synerese" einbezogen). Die Synerese nimmt mit wachsender Konz. der SiO_2 und mit wachsendem Überschuß an Mineralsäuren zu, mit wachsendem Überschuß an organischen Säuren ab. Dieselben Faktoren, welche bei Säuregelen die Schwingungszahl (durch zunehmende Spannung) erhöhen, vergrößern auch die Synerese; Schwingung und Synerese stehen in einer unmittelbaren Beziehung zur Spannung. Basische Gele verhalten sich in dieser Hinsicht anormal. Die Synerese ändert sich entsprechend der freien Oberfläche. Wenn Gele sich in vaselinierten Gläsern zusammenziehen, scheidet sich weit mehr Fl. aus als aus gleichen Volu-

mina Gel in nicht vaselinierten Gläsern, an denen das Gel adhäriert. Am extremsten trat die Synerese bei schwach basischen Gelen auf; die abgeschiedene Lösung betrug in manchen Fällen 90% des Vol. des Gels. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1329—36. September [31/5.] 1919. Oberlin, Ohio. OBERLIN College. Severance Chem. Co.) BUGGE.

J. A. Christiansen, *Über die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom.* Vf. kommt auf Grund der Unterss. von BODENSTEIN u. LIND (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 168; C. **1907**. I. 8) durch reaktionskinetische Betrachtungen zu dem Ergebnis, daß die Rk. zwischen Br_2 u. H_2 primär verläuft nach der Gleichung:

$$Br + H_2 = HBr + H$$

mit den Nebenrkk. $H + Br_2 = HBr + Br$ oder $H + HBr = H_2 + Br$, während die Dissoziation von HBr anscheinend nach der Gleichung:

$$Br + HBr = Br_2 + H$$

als Hauptrk. erfolgt mit den entsprechend gleichen Nebenrkk. Beim HJ schließen die vorliegenden experimentellen Daten die Möglichkeit nicht aus, daß analoge Verhältnisse vorliegen. Schließlich wird der Wert der Dissoziationswärme des H_2 (LANGMUIR 84000 cal., BOHR 62000 cal.) theoretisch diskutiert. (Det Kgl. Danske Videnskalernes Selskabs Mathematisk-fysiske Meddelelser **1**. Nr. 14. 19 Seiten. Sept. 1919. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ., Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

D. A. Mac Innes und **A. W. Contieri**, *Einige Anwendungen der Änderungen der Wasserstoffüberspannung mit dem Drucke.* In einer früheren Unters. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 194; C. **1919**. III. 695) war gezeigt worden, daß sich die Überspannung einer Wasserstoffelektrode ausdrücken läßt durch die Gleichung: $2FE = \frac{3RT}{pr}\gamma$, wo E, r, p und γ die Überspannung, den Radius der Wasserstoffbläschen, den Druck und die Oberflächenspannung bedeuten. Der Radius der H_2-Bläschen ist unabhängig vom Druck, während sich die Überspannung mit dem Drucke hyperbolisch ändert. Es wird jetzt untersucht, in welcher Weise die Überspannung bei chemischen Rkk. einwirkt, wenn sich der Druck ändert.

Beim Eintauchen von Metallen, die in der Spannungsreihe vor dem H_2 stehen, in saure Lsgg., geht das Metall in Lsg., wenn die entstehenden H-Ionen entladen werden. Die Metalle müssen um so mehr korrodiert werden, je stärker der Druck st, unter dem das System steht. In Übereinstimmung damit verloren Fe und Zn um so mehr von ihrem Gewichte, je höher der Druck war, während beim Cd keine Einw. festgestellt werden konnte.

Ganz ähnlich verhalten sich Eisendrähte, die in eine Ferrichloridlsg. getaucht werden und sich darin auflösen. Die $FeCl_3$-Lsgg. werden um so stärker reduziert, je kleiner der Druck ist, unter dem das System steht.

Schließlich wurde noch die Ausscheidung von Metallen durch den elektrischen Strom unter verschiedenen Drucken untersucht u. gefunden, daß beim Ausscheiden von Zink die Ausbeute um so wirksamer wird, je niedriger der Druck ist. (Proc. National Acad. Sc. Washington **5**. 321—23. August [2/6.] 1919. Massachusetts, Lab. f. physik. Chem., Inst. f. Technologie.) J. MEYER.

James Scott, *Natriumsuperoxyd, seine Eigenschaften und seine mikroskopischen Kennzeichen.* Vf. bespricht Eigenschaften u. Verwendung des *Natriumsuperoxyds* und beschreibt einige charakteristische Strukturbilder dieser Substanz. Na_2O_2 ist nicht amorph, sondern seine Teilchen zeigen bei genügender Vergrößerung semikrystalline Formen. Wird Na_2O_2 mit W. benetzt, so bilden sich in dem fl. Teil der M. rasch kleine, flache u. durchsichtige Krystalle des Hydrats, neben rosettenförmigen, runden Gebilden und unregelmäßigen Krystallsplittern. Bei Behandlung von Na_2O_2 mit absol. A. bildet sich aus der Lsg. eine flockige, krystalline Sub-

stanz, deren Teilchen eine charakteristische Rosettenform zeigen. (Chem. Trade Journ. **65**. 383—84. 11/10. 1919.) Bugge.

R. J. Meyer und **B. Schweig**, *Über das Scandium.* 5. Mitteilung (4. Mitteilung vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **86**. 257; C. **1914**. I. 1872.) Um das *Atomgewicht* des *Scandiums* zu bestimmen, haben die Vff. zur Reinigung die fraktionierte Krystallisation des *Scandiumformiats* und *Ammoniumscandiumfluorids* mit gutem Erfolg angewendet. Die Abscheidung des Sc mittels Na_2CO_3 in Kombination mit der Trennung durch Jodsäure von Th, ferner die Reinigung durch Abscheidung des *Ammoniumscandiumtartrats* wurde bewährt gefunden. Die Sublimation des wasserfreien Chlorids im Cl-Strom ist eine empfindliche Methode, um Spuren von Th im ersten Sublimat zu konzentrieren. Für die Abscheidung kleiner Mengen Th erwies sich die fraktionierte Krystallisation des *Scandiumhydrazinsulfats* als sehr brauchbar. Die Atomgewichtsbestst. der Vff. nach der Sulfatmethode u. nach der Oxalatmethode bilden eine Bestätigung der exakten Bestst. von Hönigschmid (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 91; C. **1919**. III. 7). Die Best. des Verhältnisses $Sc_2(SO_4)_3 : Sc_2O_3$ kann völlig genaue Werte nicht liefern. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 303—17. 24/10. [4/5.] 1919. Berlin, Wissensch. Chem. Lab.) Jung.

E. Oliveri Mandalà, *Über ein Triazid des Chroms.* Die Alkalisalze der Stickstoffwasserstoffsäure zeigen in krystallographischer Beziehung gewisse Analogien zu den Perjodiden, was eine Analogie der Struktur wahrscheinlich macht:

$$Cs \cdot J <\begin{matrix} J \\ \| \\ J \end{matrix} \qquad\qquad Cs \cdot N <\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$$

Vf. dehnt diese Unterss. auf die Chromsalze aus, die, wie erwartet, große Neigung zur B. von Komplexsalzen zeigen u. damit die Analogie mit den Halogenverbb. bestätigen.

Experimentelles. *Pyridinchromtriazid*, $Cr(N_3)_3 \cdot 3\,C_6H_5N$. Aus Chromnitrat u. 3 Mol. Natriumazid in wss. Lsg. mit überschüssigem Pyridin. Grüne Krystalle. Explodiert beim Erhitzen heftig, unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in A. und k. W. Gibt mit h. W. Chromhydroxyd u. Stickstoffwasserstoffsäure. Die wss. Lsg. gibt mit Ammoniak keine Fällung von Chromhydroxyd; Silbernitrat fällt nur einen Teil des Stickstoffs als Silberazid. — *Basisches Chromazid*, $Cr(N_3)_2(OH)$, $2\,H_2O$. Durch mäßiges Erwärmen einer wss. Lsg. des Triazids. Nd. Weniger explosiv als das Triazid. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 43—46. 15/9. 1919. Palermo, Chem. Inst.) Posner.

Alois Bilecki, *Über das Atomgewicht des Eisens.* Bei der Durchrechnung der *Atomgewichtsbestst.* des *Eisens* zeigt sich dieselbe Erscheinung wie bei Mangan (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 113; C. **1919**. III. 842), daß die Zahlen, welche vom Oxyd abgeleitet wurden, durchweg um etwa $^1/_{900}$ des Wertes höher sind als jene, die aus der Analyse des Bromids gewonnen wurden. Das deutet darauf hin, daß die von der Richardschen Schule (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **23**. 245; C. **1900**. I. 947) verwendeten *Atomgewichte* von *Br* und *Ag* das Verhältnis zum O richtiger ausdrücken als die internationale Atomgewichtstafel, immerhin aber noch nicht jene Höhe aufweisen, wie sie die bei Mn und Fe ermittelten Verhältnisse erheischen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 318—20. 24/10. [14/6.] 1919. Troppau, Staatshandelsschule.) Jung.

A. Sanfourche, *Beiträge zur Kenntnis des Ferrosiliciums.* Vf. hat eine neue Best. des Diagramms der Eisen-Silicium-Legierungen durchgeführt u. bespricht die Ergebnisse im Vergleich zu den von anderer Seite früher erhaltenen Untersuchungsergebnissen. Er berichtet ferner über Verss. hinsichtlich des Einflusses der Ggw. von Silicium auf die Lage der *kritischen Punkte des Eisens.* (Rev. de Métallurgie **16**. 217—24.) Ditz.

I. Bellucci, *Verbindungen des einwertigen Nickels. II.* (I. Mitt.: Gazz. chim. ital. **43**. II. 569; C. **1914**. I. 520.) Vf. hat auf indirektem Wege die schon früher auf Grund direkter Analysen angenommene Formel K_2NiCy_3 für das rote Cyansalz des einwertigen Nickels bestätigt, das entsteht, wenn man das gelbe Kaliumnickelocyanid, K_2NiCy_4, in wss. Lsg. in einer Wasserstoffatmosphäre mit Kaliumamalgam reduziert: $2K_2NiCy_4 + 2K = 2K_2NiCy_3 + 2KCy$. Das Salz oxydiert sich in wss. Lsg. außerordentlich leicht, indem es wieder in den Typus des zweiwertigen Nickels übergeht. Diese Oxydation geht auch ohne andere Oxydationsmittel in luftfreiem W. vor sich, und zwar ziemlich schnell beim Kochen, langsam bei gewöhnlicher Temp., indem sich metallisches Nickel abscheidet:

$$4K_2NiCy_3 + 2H_2O = 3K_2NiCy_4 + Ni + 2KOH + H_2.$$

Die Verb. zeigt also in dieser Hinsicht Analogie mit den Cuproverbb. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 70—81. 15/9. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

T. R. Merton, *Ein Versuch, die Atomorientierung betreffend.* Nach neueren Atomtheorien soll das Atom eine Achse senkrecht zur Rotationsebene des oder der Elektronen besitzen. Es fragt sich, ob diese Orientierung auch in den Krystallen zu bemerken ist. Vf. untersucht deshalb an Krystallen von *Urannitrat*, ob α-Strahlen in verschiedener Menge senkrecht zu den verschiedenen Krystallflächen abgegeben werden. Dies ist innerhalb der Versuchsfehler (3%) nicht der Fall. Er schließt daraus, daß die Lage der α-Teilchen innerhalb des Atomkerns, aus dem sie abgeschleudert werden, nichts mit der Orientierung der Elektronenbahnen außerhalb des Kerns zu tun hat; der Vers. soll auch mit β-Strahlen wiederholt werden. (Philos. Magazine [6] **38**. 463—64. Okt. 1919. Oxford, Baliol College.) Byk.

Frederick Soddy, *Die Beziehung zwischen Uran und Radium.* (Vgl. Soddy u. Hitchins, Philos. Magazine [6] **30**. 209; C. **1915**. II. 1281.) Vf. hat Messungen über die Neubildung von Radium in den im Jahre 1905 hergestellten U-Präparaten jetzt im Jahre 1919 vorgenommen. Die Resultate stimmen durchaus mit denen von Soddy u. Hitchins von 1915 überein. In den beiden Hauptportionen, die bezw. 0,408 und 3 kg U enthielten, ist die B. von Ra entsprechend der Theorie fortgeschritten, wenn man die mittlere Lebensdauer von Ionium mit 100000 Jahren, die von Ra mit 2375 Jahren ansetzt. Die Best. der Periode des Ioniums erscheint jetzt ebenso genau, wenn nicht genauer, als die des Ra. Das Prod. der beiden Perioden 237500000 Jahre, das allein bei den Messungen auftritt, ist auf etwa 5% genau. Die absolute Menge Ra, die sich jetzt seit 1905 in dem größeren Präparat gebildet hat, ist so bedeutend, daß eine Erhöhung der Genauigkeit der Messung bei weiterem Anwachsen seiner Menge nicht mehr erwartet werden kann. (Philos. Magazine [6] **38**. 483—88. Okt. 1919.) Byk.

James Scott, *Das mikroskopische Aussehen von Bleiweiß.* Gutes *Bleiweiß* soll zu 70—75% aus Bleicarbonat und zu 30—25% aus Bleihydrat bestehen. Ein größerer Gehalt an letzterem vermindert die Opazität des Pigments, ein geringerer bewirkt Herabsetzung des Bindevermögens und allgemeinen Wertes. Die Prüfung auf Brauchbarkeit geschieht am einfachsten in der Weise, daß man das Bleiweiß stark erhitzt; es muß dann 14,5% an Gehalt verlieren. Ist dies nicht der Fall, so sind weitere Unterss. anzustellen. Die Hauptverunreinigungen, ihr Einfluß auf die Verwendbarkeit des Bleiweißes und ihr Nachweis werden besprochen; ferner werden einige Bemerkungen zu den verschiedenen Herstellungsverff. gemacht. Das mkr. Bild von *Bleicarbonat*krystallen, die durch Umsetzung von Pb-Acetat mit Na_2CO_3 erhalten werden, zeigt ein unregelmäßiges Netz winziger Kryställchen; aus Pb-Nitrat mit Na_2CO_3 erhaltene Bleicarbonatkrystalle sind vorwiegend sternförmig; die Sternchen bilden allmählich kornartige Aggregate, in die wahrscheinlich beim Bleiweiß die Bleihydratteilchen eingelagert sind. (Chem. Trade Journ. **65**. 327—28. 27/9. 1919.) Bugge.

Carl Benedicks, *Thermoelektrizität des Quecksilbers, die mittels eines Galvanometers gezeigt werden kann.* Nachdem Vf. beim fl. Quecksilber schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **165**. 426; C. **1918**. I. 416) einen thermoelektrischen Effekt hat nachweisen können, ist es ihm jetzt gelungen, diesen Effekt auch mittels eines empfindlichen Galvanometers aufzufinden. Der thermoelektrische Effekt beim Hg hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie beim Cu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 578—81. 29/9. [15/9.] 1919.) J. Meyer.

Jñanendra Nath Mukherjee und **Nagendra Nath Sen**, *Die Koagulation der Metallsulfidhydrosole.* Teil 1. *Der Einfluß des Abstandes zwischen den Teilen eines Sols auf seine Beständigkeit. Anomale Schutzwirkung von gelöstem Schwefelwasserstoff.* Die Unters. erfolgte nach einem früher (Mukhopadhyaya, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2024; C. **1916**. I. 133) beschriebenen Verf. Die Metallsulfidhydrosole sind, wenn nicht sehr verd., trübe. Bei Zusatz eines Elektrolyten tritt nach einer Zeit der Ruhe plötzliche Klärung der ganzen Fl. unter gleichzeitiger B. von sichtbaren Klümpchen ein. Diese Zeit muß gemessen werden, da die Zeit der völligen Absetzung noch die Wrkg. der Schwere enthält. In Ggw. eines Salzes mit einwertigem Kation wächst die Bestängigkeit des *Arsentrisulfid*sols mit der Verdünnung, während Al- u. Th-Salze die entgegengesetzte Erscheinung hervorrufen. Verd. Sole werden mit zunehmender Verdünnung beständiger gegen zweiwertige Kationen; bei konz. Lsgg. sinkt die Beständigkeit mit wachsender Verdünnung, so daß bei diesen Lsgg. eine Grenze der Verdünnung erreicht werden kann, jenseits welcher die Beständigkeit wieder zunimmt. Die Beständigkeit der *Mercurisulfid*- u. *Cuprisulfid*sole wächst für alle Elektrolyte mit der Verdünnung. Nach der Adsorptionstheorie können diese Tatsachen nicht erklärt werden; man kann aber sagen, daß durch die Verdünnung der Abstand der Solteilchen vergrößert und damit die Möglichkeit der Koagulierung vermindert wird. Daneben steht allerdings noch die Oberflächenwrkg. Vergleichende Verss. mit As_2S_3 in verschiedener Verteilung bestätigen den Einfluß des Abstandes, da gröberes Sol beständiger ist als feineres. H_2S erhöht die Beständigkeit von As_2S_3 und HgS-Sol gegen einwertige Kationen, vermindert sie aber gegen höherwertige; die Beständigkeit des CuS-Sols wird durch H_2S gegen alle Elektrolyte vermindert. Die Alkalisulfide und -hydroxyde zeigen eine deutliche Schutzwrkg. für alle drei Sole. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 461—72. Mai. [4/2.] 1919. Calcutta, Univ. College of Science.) Franz.

L. Vanino und **F. Mussgnug**, *Über Wismutthiosulfatverbindungen. Wismutnatriumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3Na_3$, aus Wismutmannitlsg., Natriumthiosulfat in Ggw. von Manganchlorid, kleine Oktaeder aus A. *Wismutammoniumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3(NH_4)_3 \cdot 2H_2O$, aus Wismutmannitlsg., Ammoniumthiosulfatlsg. mittels A., gelb, zersetzlich. *Wismutstrontiumthiosulfat*, $[Bi(S_2O_3)]_2Sr_3$, aus Wismutmannitlsg. u. Strontiumthiosulfat, gelbe, undeutlich krystallinische, durch W. hydrolytisch gespaltene M. Verss., Doppelverbb. von Wismutthiosulfat mit Ca-, Be-, Cd-, Co-, Ni-Salzen, die gegebenenfalls als Wismuthaarfärbemittel Verwendung finden könnten, mit Hilfe von Wismutmannitlsg. zu erhalten, schlugen fehl. (Arch. der Pharm. **257**. 264 bis 266. 4/10. [Mai] 1919. München.) Manz.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Madelung, *Die atomistische Konstitution einer Krystalloberfläche.* Während im Innern eines Krystalls die Atome mit der Regelmäßigkeit angeordnet sind, die dem Krystallsystem entspricht, hat man an der Oberfläche gewisse Abweichungen hiervon zu erwarten. Aus Symmetriegründen dürfen bei regulären Krystallen des NaCl-Typus nur Verschiebungen senkrecht zur Oberfläche gegenüber der n. Anordnung auftreten. Anschaulich kann man die Verhältnisse, die zu erwarten sind und von der Rechnung bestätigt werden, folgendermaßen schildern. Zwei Atome,

z. B. Na, haben die Neigung, sich in einer bestimmten Entfernung voneinander einzustellen, zwei Cl-Atome in einer anderen, je ein Atom Na u. Cl in einer dritten. Treten diese Atome aber zu einem Krystall zusammen, so müssen sie sich auf eine einzige Gitterkonstante einigen. Es werden also vielleicht die Na-Atome enger zusammentreten, als ihrer Natur entspricht, die Cl-Atome aber vielleicht weiter. Diese Tendenz wird sich an der Oberfläche bemerklich machen, indem dort die Na-Atome etwas über die mittlere Begrenzung hinaustreten, die Cl-Atome aber weiter hineintreten. Für die Rechnung werden nur Kräfte zwischen den nächsten Nachbaratomen angenommen; die Verschiebungen als so klein betrachtet, daß nur lineare Beziehungen auftreten. Die Kräfte zwischen den Atomen sollen Zentralkräfte sein. Die numerische Berechnung der tatsächlichen Verschiebungen in einem speziellen Fall ist bisher nicht durchführbar, da zwei charakteristische Größen der Theorie sich nicht allein, sondern nur in einer in der Krystallphysik auftretenden Kombination ermitteln lassen. Da die Atome von Salzen elektrische Ladungen tragen, muß in den Krystalloberflächen eine elektrische Doppelschicht infolge der Verschiebungen auftreten. Allerdings wird diese sich der Beobachtung entziehen, da sie sich mit konstanter Stärke über die ganze Krystalloberfläche erstreckt u. daher keine EK. im Außenraum liefert. (Physikal. Ztschr. **20**. 494—96. 1/11. [24/8.] 1919.) BYK.

Paul Gaubert, *Über die isomorphen Mischungen.* Zwecks Ergründung der Konstitution der isomorphen Mischungen hat Vf. die Eigenschaften und Bildungsverhältnisse von Mischkrystallen untersucht, deren Komponenten, im Gegensatz zu den gewöhnlich zur Beobachtung herangezogenen Fällen, sehr voneinander abweichende Eigenschaften (Farbe, Brechung, Beständigkeit etc.) aufweisen. — Krystalle der *Chromate und Seleniate des K, Rb und Cs*, die in einer K_2MnO_4 enthaltenden Lsg. entstehen, sind je nach der Konz. dieses Salzes mit mehr oder weniger davon gemischt und dementsprechend mehr oder weniger intensiv grün gefärbt, vollkommen stabil, homogen u. transparent und fast ohne Polychroismus. Diesen Typus von Mischkrystallen bezeichnet Vf. mit A. Wenn die Lsg. so viel Manganat enthält, daß dieses auskrystallisieren kann, so wachsen die Krystalle A weiter, aber die neugebildeten Schichten bestehen aus einer mechanischen Mischung sehr kleiner gleich orientierter Krystalle vom Typus A und von K_2MnO_4. Dieser Typus ist undurchsichtig und wird mit B bezeichnet. Wenn die *Sulfate des K, Rb und Cs* aus einer selbst stark K_2MnO_4-haltigen Lsg. krystallisieren, so fallen zunächst fast reine, also nicht zum Typus A gehörende Krystalle der Sulfate aus. Nach einigen Minuten, wenn die Lsg. einen leicht violetten Ton angenommen hat, färben sich die Sulfatkrystalle, aber ganz anders als die Chromate und Seleniate. Sie sind violettblau u. stark polychroitisch, viel stärker, als ihrer Doppelbrechung entspricht. Die nach der Basis abgeplatteten, pseudohexagonalen Krystalle gehören zum Typus B, ihre färbende Komponente ist verschieden von K_2MuO_4, und sie zeigen ungleich gefärbte Sektoren. Wenn die Mutterlauge reich genug ist an Manganat, um dieses ausfallen zu lassen, so entstehen Krystalle vom Typus B mit gleich orientierten Elementen. Infolge der Veränderlichkeit des K_2MnO_4 sind diese unbeständig. Der Typus A entsteht bei den Sulfaten überhaupt nicht. — *Kalium- und Ammoniumperchlorat*, mit $KMnO_4$ zusammen krystallisierend, liefern, wenn die Lsg. nicht an $KMnO_4$ gesättigt ist, Krystalle vom Typus A, sonst solche vom Typus B, bestehend aus Perchloratelementen, die mit Permanganat gesättigt sind, und Permanganatkrystallen, die mit Perchlorat gesättigt sind. — Ferner wurden Mischungen von Tl-, Ag- und Pb-Salzen mit den entsprechenden K-, Na- u. Ba-Salzen und Mischungen von Silbersalzen u. K_2MnO_4 untersucht. — Die isomorphen Körper können also Mischkrystalle bilden nach den beiden Bildungsvorgängen, wie die Körper ohne Analogie der Krystallform, mit dem Unterschied, daß sich

nicht, wie bei letzteren, die äußere Form der Krystalle durch die Beimischung einer kleinen Menge der anderen Substanz ändert. Der Ausdruck „*feste Lösung*“ muß für die Krystalle vom Typus A bewahrt werden. Die Krystalle vom Typus B können als „*Mischkrystalle*“ bezeichnet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 491—94. 30/9. 1918.) Bister.

W. L. Uglow, *Die Geologie der Platinerzlager.* Vf. bespricht zunächst das V. von Pt im Ural, im Tulameendistrikt, British-Columbia, in Tasmanien und Californien, in den Nickelerzlagern in Sudbury, Ontario, Canada und verschiedene andere V. Erwähnt wird u. a. ein V. von Pt in einem Schieferton in Lancaster County, Pa., der Pyrit, Kupferkies u. Bleiglanz enthält, sowie in gewissen vanadinhaltigen Kohlen Australiens, dann in Kupfer u. Kupferstein. Über die geologischen Verhältnisse der verchiedenen V., den Platingehalt einiger Erzlager und über die Produktionsverhältnisse einzelner V. werden nähere Angaben gemacht. (Engin. Mining Journ. **108**. 352—55. 30/8. 390—93. 6/9. 1919. Univ. von British-Columbien. Vancouver.) Ditz.

D. Organische Chemie.

J. Pfeifer, **F. Mauthner** und **O. Reitlinger**, *Über die Chlorierung des Methans.* Die Vff. haben die Einw. von Chlor auf *Methan* bei Ggw. von Antimonpentachlorid, sowie von Eisenchlorid bei 360—400° untersucht und die relativen Ausbeuten an *Mono-*, *Di-*, *Tri-* und *Tetrachlormethan* bestimmt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 239 bis 242. August [14/1.] 1919.) Posner.

A. Boutin und **A. Sanfourche**, *Gegenseitige Löslichkeit der Mischungen von Wasser, Alkohol und Äther.* Beim Vermischen von W. und Ä. bilden sich zwei Schichten. Es wird die Menge A. bestimmt, durch welche bei bestimmter Temp. die beiden Schichten zum Verschwinden gebracht und ineinander l. werden. Die Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 458—63. August [28/5.] 1919.) J. Meyer.

Alan W. C. Menzies, *Der Dampfdruck des Tetranitromethans.* Die im Auftrag des National Research Council für Kriegszwecke ausgeführten Messungen des Dampfdruckes von Tetranitromethan ($Kp._{760}$ 125,7°) erfolgten nach der etwas abgeänderten isoteniskopischen Methode (vgl. Smith, Menzies, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1412; C. **1911**. I. 617) u. ergaben folgende Werte (die Zahlen in Klammern sind die den voranstehenden Werten des Dampfdruckes in mm Hg bei 0° entsprechenden Temp.-Grade): 26,6 (40), 34,4 (45), 44,2 (50), 56,1 (55), 70,6 (60), 88,1 (65), 109 (70), 134 (75), 164 (80), 199 (85), 239 (90), 286 (95), 339 (100), 400 (105), 470 (110), 550 (115), 640 (120), 743 (125), 760 (125,7). — Eine leichte Zers. des Tetranitromethans ist schon unterhalb 100° zu beobachten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1336—37. Sept. 1919. [17/6. 1917.] Princeton, N. J.) Bugge.

Arthur Ernest Everest, *Die Darstellung des Diacetonamins.* Die Einw. von NH_3 auf Aceton erfolgt zweckmäßig in Ggw. von wasserfreiem $CaCl_2$; dieses Salz ermöglicht es, daß die erforderliche Menge NH_3 mit einem Male eingeleitet werden kann; es erleichtert auch die Isolierung des Prod., da dieses eine Schicht auf der entstehenden $CaCl_2$-Lsg. bildet. Aus 1160 g Aceton, 200 g $CaCl_2$ und 200 g NH_3 werden nach 8—9tägigem Stehen 800 g saures *Diacetonamin*oxalat erhalten und nur 45 g Aceton zurückgewonnen.

Anhang. **Arthur Ernest Everest** und **Harold Rogerson**, *Notiz über saures Diacetonaminoxalat und Vinyldiacetonaminoxalat.* Reines saures Diacetonaminoxalat schm. ziemlich scharf bei 126—127° zu einer klaren, farblosen Fl.; die Anwesenheit kleiner Mengen von saurem Ammoniumoxalat bewirkt eine Trübung der Schmelze, ohne F. erheblich herabzusetzen; bei größeren Mengen NH_4-Salz beabachtet man keinen F., sondern nur ein Erweichen. *Vinyldiacetonaminoxalat*, F. 184—185° (Gas-

entw.), zeigt in Ggw. von saurem Ammoniumoxalat dieselben Eigenschaften der Schmelze, saures Diacetonaminoxalat beeinflußt F. der Vinylverb. stark. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 588—92. Juni [16/4.] 1919. Reading, Univ. College. Guys Hospital Medical School.) Franz.

Paul Gaubert, *Die flüssigen Krystalle der Agaricinsäure.* Die Agaricinsäure zeigt die bei bei natürlichen organischen Substanzen seltene Eigentümlichkeit, fl. Krystalle zu liefern, und zwar in 2 verschiedenen Modifikationen. Die doppeltbrechenden festen Krystalle werden beim Erhitzen auf dem heizbaren Objekttisch zunächst undurchsichtig, infolge Verlustes ihres Krystallwasser etwas oberhalb 100°, dann werden sie klar und einfachbrechend. Bald schmelzen sie — mehr oder weniger hoch, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, nicht über 139° — zu einer isotropen Fl. Wenn die Säure nur gerade bis zum F. erhitzt worden ist, so tritt beim langsamen Abkühlen eine der beiden folgenden Erscheinungen auf: 1. Die Tröpfchen werden trübe durch B. stärker lichtbrechender, einfachbrechender Kügelchen, die zum Teil etwas eckige Umrisse haben. Beim Beginn ihrer B. sind sie reihenartig angeordnet, ähnlich einem Krystallachsenkreuz. Es liegen reguläre Krystalle von der Konsistenz der Vaseline vor, wie beim Jodsilber zwischen 400 u. 500°. Bei weiterem Abkühlen wird die Säure fest, indem entweder die Form der fl. Krystalle erhalten bleibt, oder sich die vor dem Schmelzen vorliegende einfachbrechende M. bildet, oder endlich doppeltbrechende Sphärolithe entstehen. 2. Beim Abkühlen der gerade geschmolzenen Säure kann aber auch eine Trübung entstehen durch B. opt.-positiver, sehr langgestreckter, rautenförmiger Krystalle. Diese sind ziemlich fl., fließen ineinander, wenn sie sich berühren, umgeben Gasblasen in Form von Sphärolithen, in denen die Richtungen größter Lichtbrechung radial angeordnet sind, u. verschwinden, zwischen Objektträger und Deckglas gebracht, indem sich die opt. Achsen der krystallinischen Moleküle senkrecht zur Deckglasfläche anordnen. Durch weitere Abkühlung werden die Krystalle immer zähflüssiger; meist entsteht eine neue Modifikation fester Sphärolithen, die stärker lichtbrechend, sind und deren opt. Achse negativ ist. — Aus demselben Tröpfchen können beim mehrfachen Schmelzen und Wiederabkühlen abwechselnd die regulären oder die rhombischen, fl. Krystalle entstehen, ein Übergang der einen Modikation in die andere ist aber nicht wahrgenommen worden. Sie sind mit Methylenblau färbbar, wobei die anisotrope Modifikation polychroitisch wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 277—79. 3/2. 1919. [27/12. 1918.*].) Bister.

I. M. Kolthoff, *Das Oxydationspotential einer Ferri-Ferrocyanidlösung.* Messungen des Potentials unterhalb einer Salzsäurekonz. von 0,25-n. liegen nicht vor. Vf. bestimmt es bei solchen niedrigen Konzz., die ein besonderes analytisches und theoretisches Interesse haben. Zum Vergleich wurde das Potential auch für einige KCl-Konzz. bestimmt. Die benutzten Präparate von Kaliumferrocyanid u. Kaliumferricyanid waren mehrfach aus W. umkrystallisiert. Aus diesen wurde ein Gemisch von einer Gesamtkonz. 0,05-n. hergestellt, das gleich konzentriert in bezug auf beide Salze war. Die Messungen wurden bei 18° mit einer platinierten Au-Elektrode ausgeführt. Das Potential blieb sofort nach Eindringen der Elektrode in die Fl. konstant, als Vergleichselektrode diente eine Normalkalomelelektrode. Der Zusatz von 0,012-n. Salzsäure hat einen außerordentlichen Einfluß auf das Oxydationspotential. Je stärker sauer die Lsg., desto höher das Potential. Dies entspricht dem analytischen Verhalten von Kaliumferricyanid und HJ. In neutraler Lsg. wird Kaliumferricyanid durch Jod reduziert; umgekehrt wirkt Kaliumferricyanid in saurer Lsg. stark oxydierend auf HJ. Die Veränderung des Potentials mit der HCl-Konz. vollzieht sich durchaus regelmäßig. Als Funktion der HCl-Konz. kann es durch die Formel dargestellt werden: $\varepsilon = 0{,}416 - 0{,}0577 \log (\mathrm{HCl})^{2,22}$ Die Steigerung des Potentials in saurer Lösung ist durch Abnahme der Ferro-

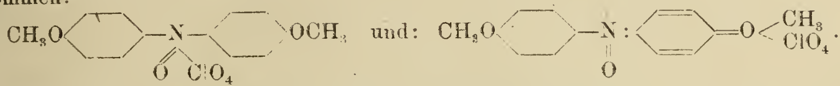
cyanionenkonz. zu erklären, was dazu führt, daß die vierte Konstante der Ferrocyanwasserstoffsäure bei der stufenweisen Dissoziation sehr klein sein muß. Vf. hat infolgendessen die vierte Dissoziationskonstante bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine 0,1-n. Lsg. von Kaliumferrocyanid bereitet, die CO_2-frei war und bei 18° ein Leitvermögen von $1,10^{-6}$ hatte. Die Wasserstoffionenkonz. dieser Lsg. wurde colorimetrisch bestimmt. Nach der Darst. reagierte die Lsg. sauer gegen Phenolphthalein. Der Wasserstoffexponent betrug 7,3. Der Hydrolysegrad ist unmeßbar klein. Nach 25 Minuten reagierte die Lsg. schwach alkalisch auf Phenolphthalein, was auf eine Oxydation durch Luftsauerstoff zurückgeführt wird, um so mehr als die Veränderung zuerst an der Oberfläche der Fl. eintritt. Da es zwei Isomere von Kaliumferrocyanid gibt, so kann deren Alkalität verschieden sein. Doch ergab sich, daß das nicht der Fall ist; die Eigenschaften der Lsgg., auch das Leitvermögen, unterscheiden sich nicht voneinander, so daß die Lsg. nur durch die Farben unterschieden sind. Da sich so der Hydrolysegrad des Salzes als der Best. unzugänglich erwiesen hatte, wurde die Dissoziationskonstante auf andere Weise gemessen. Zu 25 ccm 0,1-n. Kaliumferrocyanid wurde eine bekannte Menge HCl gefügt. Unmittelbar nach der Vermischung wurde die H-Ionenkonz. mit Dimethylgelb als Indicator bestimmt. Die Lsgg. werden durch Verd. stärker alkalisch. Die Dissoziationskonstante $K_4 = \frac{[H^{\cdot}][H_3Fe(CN)_6{'''}]}{[Fe(CN)_6{''''}]}$ nimmt mit abnehmender Konz. ab. Sie ist etwa $5,10^{-4}$, also von der gleichen Ordnung wie die der Salicylsäure. Die dritte Dissoziationskonstante der Säure läßt sich nicht colorimetrisch bestimmen, da wegen ihres relativ großen Wertes der relative Fehler zu groß wird. Vf. hat daher Leitfähigkeitstitrationen von Kaliumferrocyanid mit HCl ausgeführt. Die Knicke der erhaltenen Kurven sind nicht scharf. Man kann aus dem Knicke schließen, daß nicht nur die vierte, sondern auch die dritte Dissoziationskonstante recht klein ist, wie es nach den Potentialmessungen in sauerer Lsg. zu erwarten war. Dagegen ist Ferrocyanwasserstoff selbst stark sauer, d. h. die Funktion des ersten Wasserstoffatoms die einer starken Säure. Infolgedessen bedingt Ansäuern eine Herabsetzung der Ferrocyanidionenkonz. (Chem. Weekblad **16**. 1406—15. 8/11, [Mai] 1919. Utrecht, Pharmazeut. Lab. d. Univ.) BYK.

A. Béhal, *Über die Isolierung und Charakterisierung der Alkohole in Form der Allophanate.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 473—82. — C. **1919**. III. 488.) J. MEYER.

George Macdonald Bennett, *Die Nitrierung des Diphenyläthylendiamins.* Die enge Beziehung zwischen Diphenyläthylendiamin und Monomethylanilin ließ erwarten, daß man aus ersterem ein dem Trinitrophenylmethylnitroamin entsprechendes Octanitroderivat erhalten kann, was durch den Versuch bestätigt wurde. Als Nebenprodukt entsteht ein Hexanitroderivat, das dem *Tetranitrodiphenyläthylendiamin* von MILLS (Journ. Chem. Soc. London **77**. 1020; C. **1900**. II. 635) sehr ähnlich ist; wahrscheinlich sind diese beide Verbb. Tetra- und *Dinitrodiphenyläthylendinitroamin*. — *Diphenyläthylendiamin*, $(C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot)_2$, aus Äthylendichlorid und 4 Mol. Anilin bei $^3/_4$std. Kochen; $C_{14}H_{16}N_2\cdot H_2SO_4$, Nadeln mit $1H_2O$ aus W., wl. in k. W. — *2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenyläthylendinitroamin*, $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$, aus 15 g Diphenyläthylendiaminsulfat in 100 g 97%ig. H_2SO_4 bei langsamen Einlaufen in 60 ccm HNO_3 (D. 1,52) bei 30—35°; die Temp. wird langsam gesteigert und 1 Stde. bei 80° gehalten; dasselbe Ergebnis erhält man mit rauchender H_2SO_4 und 8 Mol. HNO_3; gelbliches Krystallpulver aus Aceton, F. 213° (Zers.), unl. in organ. Fll. außer Essigester, Aceton, ll. in Nitrobenzol; beim Erhitzen mit konz. NaOH entsteht Pikrinsäure. — *Hexanitrodiphenyläthylendiamin* (Tetranitrodiphenyläthylendinitroamin, $C_{14}H_{10}O_{12}N_8$, amorphes, kanariengelbes Pulver, aus Eg. durch W. gefällt. F. 70° (Zers.), ll. in Aceton. Essigester, Nitrobenzol, unl. in Chlf.. Bzl.. CCl_4,

PAe., wird aus der Mutterlauge der Octanitroverb. isoliert. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 576—78. Juni [2/5.] 1919. London, E. C. 1. City Road.) Franz.

Kurt H. Meyer, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther.* Gemeinsam mit **Gottlieb Billroth**. Beim *Nitrieren* der *Phenoläther* erhält man tieffarbige Lsgg., aus denen sich mit wss. Überchlorsäure gut krystallisierte Salze gewinnen lassen. Analyse, quantitative Titration und die Reduktion zu Diphenylaminderivaten lassen keinen Zweifel, daß nur folgende beiden Formeln in Betracht kommen:



Vf. gibt der zweiten Formel wegen der intensiven Farben der Salze den Vorzug. Die freie *Dianisylsalpetersäure*, von der sich diese Salze ableiten, konnte bis jetzt nicht erhalten werden. In allen Fällen, in denen man sie hätte erwarten sollen, entstand Dianisylstickstoffoxyd. Bei der Einw. von HNO_3 auf Phenoläther konkurrierten zwei Rkk., die Nitrierung und die B. von Derivaten der Dianisylsalpetersäure. Nur beim Resorcin ist eine ähnliche Verb., Resazurin, erhalten worden. (Ztschr. f. angew. Ch. **32**. 363. 18/11. [7/8.] 1919. München.) Jung.

August Darapsky, *Über Hydrazinosäuren.* (*III. Abhandlung.*) (II. Abhandlung: Journ. f. prakt. Ch. [2] **97**. 182; C. **1919**. I. 86.) Vf. untersucht in vorliegender Arbeit optisch-aktive Hydrazinosäuren hinsichtlich der „Waldenschen Umkehrung“ bei Umwandlung der Hydrazinogruppe. l-Phenylchloressigsäure lieferte eine entgegengesetzt drehende *d-Hydrazinophenylessigsäure*, und in gleicher Weise wurde *l-Hydrazinophenylessigsäure* aus d-Phenylchloressigsäure erhalten. Die Spaltung der racemischen Hydrazinophenylessigsäure gelingt nach Einführung eines Benzalrestes durch halbe Neutralisation mit Morphin, liefert aber nur geringe Ausbeuten der *d-Benzalhydrazinophenylessigsäure*. Bei der Umwandlung des aktiven salzsauren Hydrazinophenylessigesters in den *Nitrosohydrazinophenylessigester* trat teilweise Racemisation ein, u. optisch reine aktive Phenylazidoessigsäure konnte auch durch Spaltung der racemischen Säure nicht erhalten werden. Der aus linksdrehendem Nitrosoester durch Erhitzen entstehende Aminoester erwies sich als optisch inaktiv. Die konfigurativen Beziehungen konnten also auf diesem Wege nicht bestimmt werden. Dagegen scheint die Umwandlung des Nitrosoesters in den Azidoester ohne wesentliche Racemisation zu verlaufen. Salzsaurer Hydrazinoester, Nitrosoester und Azidoester drehen in gleichem Sinne wie die zugrunde liegende Hydrazinosäure. Ferner wurde nachgewiesen, daß aus d-Phenylchloressigsäure sowohl direkt mittels Natriumazid, wie auf dem Umweg über die Hydrazinosäure *l-Phenylazidoessigsäure* entsteht. Durch Einw. von Chlor wird Hydrazinophenylessigsäure in Phenylchloressigsäure zurückverwandelt, doch entstand aus d-Hydrazinophenylessigsäure inaktive Phenylchloressigsäure.

Experimenteller Teil. *d-Phenylchloressigsäure.* Aus d,l-Phenylchloressigsäure durch halbe Neutralisation mit Morphin. F. 60—61°. $[\alpha]_D^{20} = +191,86^0$ in Bzl. (0,1974 g Substanz in 8,9274 g Lsg.). — *l-Phenylchloressigsäure.* Krystalle aus PAe. $[\alpha]_D^{20} = -191,28^0$ in Bzl. (0,1980 g Substanz in 8,9188 g Lsg.). — *d-Hydrazinophenylessigsäure*, $C_8H_{10}O_2N_2 = NH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Aus l-Phenylchloressigsäure und Hydrazinhydrat in absol. A. Hygroskopische Blättchen aus W. F. 183—184°. $[\alpha]_D^{20} = +158,02^0$ in n. Salzsäure (0,3010 g Substanz in 10,3336 g Lsg.). — *l-Hydrazinophenylessigsäure*, $C_8H_{10}O_2N_2 = NH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Aus d-Phenylchloressigsäure und Hydrazinhydrat in absol. A. Weiße, hygroskopische Blättchen aus W. F. 183—184°. $[\alpha]_D^{20} = -157,81^0$ in n. Salzsäure (0,3028 g Substanz in 10,3196 g Lsg.). — *d-Benzalhydrazinophenylessigsäure*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Aus d-Hydrazinophenylessigsäure und Benzaldehyd. Weiße

Nadeln aus verd. A. F. 136—138°. $[\alpha]_D^{20} = +166,48^0$ in Aceton (0,2034 g Substanz in 8,0502 g Lsg.). — *l-Benzalhydrazinophenylessigsäure*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Analog aus l-Hydrazinophenylessigsäure. Krystalle aus verd. A. F. 136—138°. $[\alpha]_D^{20} = -166,98^0$ in Aceton (0,1046 g Substanz in 7,9592 g Lsg.).

d,l-Hydrazinophenylessigsäure, $NH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus d,l-Phenylchloressigsäure oder d,l-Phenylbromessigsäure und Hydrazinhydrat in absol. A. Farblose Blättchen aus Wasser. F. 189—190°. — *d,l-Benzalhydrazinophenylessigsäure*, $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus vorstehender Säure und Benzaldehyd. Weiße Nädelchen aus A. F. 150°. — *Chininsalz*, $C_{35}H_{38}O_4N_4$. Weiße Nadeln aus A. F. 170—172°. Läßt sich nicht in Salze der optisch-aktiven Säuren zerlegen. — *d,l,o-Oxybenzalhydrazinophenylessigsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus d,l-Hydrazinophenylessigsäure u. Salicylaldehyd. — *Chininsalz.* Weiße Nadeln aus A. F. 183°. — *d,l,p-Methoxybenzalhydrazinophenylessigsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Analog mit Anisaldehyd. Farblose Nädelchen aus A. F. 131—133°. — *Chininsalz.* Krystalle aus A. F. 161 bis 163°, wl. in k. A. — *d-Benzalhydrazinophenylessigsäure.* Aus d,l-Benzalhydrazinophenylessigsäure mittels des Morphinsalzes. F. 136—138°. $[\alpha]_D^{20} = +166,54^0$ in Aceton (0,1896 g Substanz in 8,0154 g Lsg.). — *Morphinsalz.* Farblose, meist sechseckig begrenzte, wahrscheinlich rhombische Blättchen.

d-Hydrazinophenylessigsäureäthylesterhydrochlorid, $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = HCl, NH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus d-Hydrazinophenylessigsäure mit A. u. HCl. Weiße Nadeln aus A. + Ä. F. 148—150°. $[\alpha]_D^{20} = +96,28^0$ in absol. A. (0,2064 g Substanz in 8,0636 g Lsg.). — *l-Hydrazinophenylessigsäureäthylesterhydrochlorid.* Analog der d-Verb. Krystalle aus A. + Ä. F. 148—150°. $[\alpha]_D^{20} = -96,27^0$ in A. (0,2068 g Substanz in 8,0642 g Lsg.). — *d-Nitrosohydrazinophenylessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_3N_3$. Aus d-Hydrazinophenylessigsäureesterhydrochlorid und Natriumnitrit in W. unter teilweiser Racemisation. Wurde nicht optisch rein erhalten. Farblose Nadeln aus A. — *d-Azidophenylessigsäureäthylester.* Aus vorstehendem Ester bei der Wasserdampfdest. bei Ggw. von Schwefelsäure. Wurde nicht optisch rein erhalten. Farbloses Öl. $Kp._{12}$ 140°. — *l-Nitrosohydrazinophenylessigsäureäthylester.* Analog der d-Verb. Wurde nicht optisch rein erhalten. — *l-Azidophenylessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Analog der d-Verbb. Wurde nicht optisch rein erhalten. $Kp._{11}$ 137°. — Optisch-aktiver Nitrosohydrazinophenylessigester liefert beim Erhitzen unter völliger Racemisation *d,l-Aminophenylessigester.* $Kp._{16}$ 149°. — *d,l-Phenylazidoessigsäure*, $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$. Aus d,l-Phenylchloressigsäure oder besser Phenylbromessigsäure in Sodalsg. mit Natriumazid. Krystalle aus Bzl. oder W. F. 98—102°. — *l-Phenylazidoessigsäure.* Analog aus d-Phenylchloressigsäure. Weiße Blättchen aus Bzl. F. 100—101°. Wurde vermutlich nicht rein erhalten. — d,l-Phenylazidoessigsäure läßt sich mit Hilfe des Brucin- und Morphinsalzes teilweise in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Salze der d,l-Phenylazidoessigsäure: *Chininsalz.* Zu Warzen vereinigte Nadeln aus W. — *Chinidinsalz.* Krystalle aus W. — *Cinchoninsalz.* Zu Rosetten vereinigte Nadeln aus W. — *Brucinsalz.* Zu Büscheln vereinigte Nadeln. — *Morphinsalz.* Zu Sternen vereinigte Nadeln aus W. oder A. — d-Hydrazinophenylessigsäure liefert mit Chlor in Salzsäure d,l-Phenylchloressigsäure. — l-Hydrazinophenylessigsäureäthylesterhydrochlorid liefert mit Chlor vorwiegend d,l-Phenylchloressigester neben wenig linksdrehendem Ester. — *d-Phenylchloressigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$. Aus d-Phenylchloressigsäure mit A. und Schwefelsäure. Bei der Veresterung mit Diazoäthan entsteht ein schwächer drehendes Prod. Farbloses Öl. $Kp._{19}$ 138°. $[\alpha]_D^{20} = +121,05^0$ in A. (0,5942 g Substanz in 8,0926 g Lsg.). Enthält vielleicht noch racemischen Ester. — *l-Phenylchloressigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Analog erhalten. $Kp._{16}$ 136°. $[\alpha]_D^{20} =$

—108,45°, in A. (0,5148 g Substanz in 8,0542 g Lsg.). Enthält noch racemischen Ester. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99.** 179—231. August 1919. Heidelberg und Cöln, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Winterstein, *Über die Konstitution des Surinamins.* (Berichtigung.) Erwähnung einer in der früheren Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. **105.** 20; C. **1919.** III. 428) nicht zitierten Synthese des Surinamins von E. FISCHER u. LIPSCHITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 360; C. **1915.** I. 985). (Ztschr. f. physiol. Ch. **107.** 314—15. 25/9. [6/7.] 1919. Zürich, agrikulturchem. Lab. der eidgen. techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Julius v. Braun und **Georg Kirschbaum**, *Aromatische Analoga des Novocains.* Das bereits früher von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52.** 1720; C. **1919.** III. 814) beschriebene *N-[β-Benzoyloxyäthyl]-N-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, sowie die neuerdings dargestellten Verbb. *N-Methyl-N-[β-benzoyloxyäthyl]-p-phenylendiamin*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, *N-Methyl-N-[(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-anilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, *N-Methyl-[β-(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-p-phenylendiamin*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, u. *[β-(m,m'-Diaminobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3{}^1(NH_2)_2{}^{3,5}$, sollten auf ihre anästhesierende Wirksamkeit geprüft werden. Die drei erstgenannten Körper sind indes infolge ihrer geringen Basizität, der vierte infolge seiner geringen Beständigkeit für pharmakologische Unterss. ungeeignet. Was das [β-(m,m'-Diaminobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin betrifft, so hat ein mit ihm durchgeführter Vers. ergeben, daß es in seiner anästhetischen Wrkg. nicht hinter dem Novocain zurücksteht, wahrscheinlich sogar etwas stärker ist. — *p-Nitrosoverb. des N-[β-Benzoyloxyäthyl]-methylanilins*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Bei der Nitrosierung des Benzoyloxyäthylmethylanilins in saurer Lsg. Hellgrünes Pulver aus A. + Ä.; F. 90°. — *Hydrochlorid.* Dickes Öl. — *N-Methyl-N-[β-benzoyloxyäthyl]-p-phenylendiamin*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Bei der Reduktion der Nitrosoverb. mit Zinnchlorür in der üblichen Weise. Nadeln aus A. + PAe.; F. 56°; zeigt die gleichen Farbenrkk. wie das as. Dimethyl-p-phenylendiamin. — *Hydrochlorid.* Ll. in A.; dissoziiert teilweise in wss. Lsg. — *Acetylverb.* Krystalle aus A.; F. 152°; zwl. in A. — *[β-(p-Nitrobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 1 Mol. β-Chlor- oder β-Bromäthylmethylanilin u. 1,5 Mol. p-nitrobenzoesaurem Natrium bei 140—150°. Gelbe Nadeln aus A.; F. 70°; wl. in A. — *Hydrochlorid.* Farblos; wl. in W. und A. — *Pikrat.* F. 177°; wl. in A. — *Jodmethylat.* Orangerot; F. 144° (Zers.). — *N-Methyl-N-[(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-anilin*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Bei der Reduktion der Nitroverb. mit Zinnchlorür in salzsaurer Lsg. Blättchen aus A.; F. 112°; zwl. in A. — *Acetylverb.* Schm. bei 132°; wl. in A. — *p-Nitrosoverb. des [β-(p-Nitrobenzoyloxy)-äthyl] methylanilins*, $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus dem salzsauren p-Nitrobenzoyloxyäthylmethylanilin in Salzsäure mit Natriumnitrit. Schm. bei 105—106°. — *N-Methyl-[β-(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-p-phenylendiamin*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$. Bei der Zinnchlorürreduktion der Nitrosoverb. Fest; schm. bei 98°; ll. in A., weniger l. in Ä.; swl. in PAe. Färbt sich an der Luft schnell blau. — *Hydrochlorid.* Sll. in W. und A. — *Diacetylverb.* Schuppen aus A.; F. 146°. — *N-[β-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Aus Chloräthylmethylanilin und 3,5-dinitrobenzoesaurem Natrium bei 150°. Tiefroter Nd. aus Chlf. + A.; F. 121°. — *[β-(m,m'-Diaminobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$. Aus der Dinitroverb. mittels Zinnchlorürreduktion. Krystalle aus A. + PAe.; F. 80°. — *Hydrochlorid.* Ist zerfließlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52.** 2011—15. 8/11. [2/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) SCHMIDT.

L. Vanino und **F. Mussgnug**, *Über verschiedene Wismutverbindungen.* Zur Darst. therapeutisch verwendbarer Wismutverbb. kann zweckmäßig Wismutmannit-

lsg. in Anwendung kommen. Mit Hilfe dieser im Verhältnis $1\,Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O \cdot 1\,C_6H_{14}O_6$ gemischten Lsg. konnten dargestellt werden: *Anhydromethylencitronensaures Wismut*, $(C_7H_6O_7)Bi_2 \cdot 6\,H_2O$, mit Citarinlsg. (anhydromethylencitronensaurem Na), weiß, geruchlos, *diäthylmalonsaures Wismut*, $(C_7H_{10}O_3)_3Bi_2$, aus diäthylmalonsaurem Na, weißer, undeutlich krystallinischer Nd., *mandelsaures Wismut*, $(C_8H_7O_3)_3Bi$, weiße, undeutlich krystallinische Substanz, fast unl. in W., Ä., Aceton, wl. in w. A., F. 210—215° unter Zers., *vanillinsaures Wismut*, $(C_8H_7O_4)_3Bi \cdot 2\,H_2O$, aus Vanillinsäure u. Na_2CO_3, gelblichweiße, warzige Krystalle, *zimtsaures Wismut*, $(C_9H_7O_2)_3Bi \cdot 3\,H_2O$, aus zimtsaurem Na, warzige Krystalle. Zur Darst. von essigsaurem Bi erhitzt man 3 g Bi_2O_3 oder Bi_2O_5 mit Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler und läßt erkalten. (Arch. der Pharm. **257.** 267—69. 4/10. 1919.) MANZ.

W. Dilthey und **Th. Böttler**, *Enol- und Ketoformen ungesättigter 1,5-Diketone.* (*Über Pyryliumverbindungen*, V.; IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52.** 1195; C. **1919.** III. 337.) Das aus Benzalacetophenon und Desoxybenzoin nach KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. **281.** 49; C. **94.** II. 659) entstehende *α,ε-Dioxo-α,γ,δ,ε-tetraphenylpentan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, liefert durch Oxydation mit $FeCl_3$ das Pyryliumsalz, $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C : OCl \text{——} C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot \overset{|}{C} : C(C_6H_5) \cdot \overset{||}{C}H \end{array}$ + $FeCl_3$ (vgl. DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. [2] **95.** 113; C. **1917.** II. 468), das durch h. W. unter B. der ψ-Base zerlegt wird, die ein Analogon der früher als Pyranole beschriebenen Verbb. darstellt, aber als *α-Oxy-ε-oxo-α,γ,δ,ε-tetraphenyl-α,γ-pentadien*, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, angesprochen wird. Diese Enolform gibt mit Na-Alkoholat die Ketoform $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, die mit überschüssigem, alkoh. Alkali die Enolform zurückbildet. Enol und Keton geben jedoch dieselben Acetylderivate u. Monosemicarbazone, die sich vom Keton ableiten; ein Disemicarbazon konnten die Vff. nicht darstellen. Im chemischen Verhalten stimmen Enol und Keton im allgemeinen überein, jedoch reagiert das Keton langsamer, insbesondere liefert das Enol mit Brom in A. bei 30° in zwei Tagen quantitativ eine um 2H ärmere Verb.

2,3,4,6-Tetraphenylpyryliumchlorid-$FeCl_3$-Doppelsalz. Aus einer h. Lsg. von α,ε-Dioxo-α,γ,δ,ε-tetraphenylpentan in Eg. und Acetanhydrid oder Acetylchlorid beim Zusatz von $FeCl_3$-Hydrat. Braungelbe Prismen, aus Eg. bei Ggw. von Acetanhydrid und $FeCl_3$, F. 186°, wl. in W. unter Zers. — *α-Oxy-ε-oxo-α,γ,δ,ε-tetraphenyl-α,γ-pentadien.* Beim Erwärmen der vorigen Verb. mit viel W. und Ä. bis zur völligen Lsg. Gelbliche Nadelbüschel aus Ä., F. 112—113°, zl. in Aceton, Bzl., Pyridin, schwerer in Ä. und Gasolin, unl. in W. Die Lsgg. in CH_4O und C_2H_6O sind fast farblos, die in Eg. und Acetanhydrid intensiv gelb. In konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Fluorescenz l., die Lsg. wird durch W. zers. Unl. in wss. Alkali, l. in alkoh. Alkali mit permanganatroter Farbe. Gibt in alkoh. Lsg. beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Na-Alkoholat die desmotrope Ketoform. Sehr schwach basisch; liefert kein Pikrat. Bildet, gel. in Eg., das Pyryliumeisenchlorid (s. o.) glatt zurück. Mit alkoh. NH_3 entsteht bei 5—10° das bekannte 2,3,4,6-Tetraphenylpyridin, Nadeln aus A., F. 182°. Das Enol wird, in Aceton oder Pyridin gel., durch $KMnO_4$ rasch zu Benzoylameisensäure (*Phenylhydrazon*, F. 160—161°), Benzoesäure und Benzil oxydiert.

Salze: $C_{29}H_{21}O \cdot Br + HBr$. Aus dem Enol und HBr in Bzl. Gelbe Prismen aus Aceton + Bzl. + HBr. F. 233—235° (Zers.), verliert leicht HBr. — $C_{29}H_{21}OBr$. Durch Umkrystallisieren der vorigen Verb. aus Aceton + Gasolin. Orangerote Prismen, F. 237—238°. — $C_{29}H_{21}OBr_3$. Aus Enol oder Keton, gel. in Eg. + HBr, und Brom. Gelbe Nadeln, F. 217°. — $C_{29}H_{21}OJ_3$. Aus Enol in Eg. u. HI. Braune Nadeln, F. 218°. — $C_{29}H_{21}OClO_4$. Kanariengelbe Nadeln aus Eg. + Acetanhydrid

+ $HClO_4$. F. 261°. — $C_{29}H_{21}OCl + ZnCl_2$. Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 295 bis 296°. — $(C_{29}H_{21}O)_2SnCl_6$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 134—135°. — $(C_{29}H_{21}O)_2PtCl_6$. Orangegelbe Blättchen aus A., F. 229—230° (Zers.).

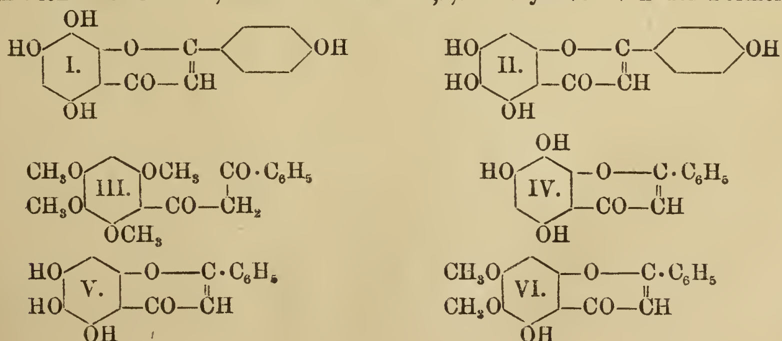
α,ε-Dioxo-α,γ,δ,ε-tetraphenyl-γ-penten. Die Suspension des Enols in Methylalkohol wird mit der Lsg. von 1 At.-Gew. Na in CH_4O gelinde erwärmt, worauf sich die Ketoform quantitativ ausscheidet. Farblose Nadeln aus A., F. 142—143°, durchweg schwerer l. als das Enol. Die keine Fluorescenz zeigende Lsg. in konz. H_2SO_4 ist im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün. Die Ketoform wird beim Lösen in viel alkoh. Kali in die Enolform zurückverwandelt, das ausfällt, wenn die Lsg. in mit Ä. überschichtete 30%ig. Essigsäure eingegossen wird. Liefert mit alkoh. NH_3, mit Brom in A., $KMnO_4$, $FeCl_3$ u. Semicarbazid dieselben Prodd. wie die Enolform, aber viel langsamer.

Monosemicarbazon, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus dem Enol oder dem Keton in Pyridin und Semicarbazidhydrochlorid nach längerem Stehen. Swl. Prismen aus Bzl., F. 225—226°. *Acetylderivat*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Enol oder Keton beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat. Nadeln aus A., F. 172—173°, wl. in konz. H_2SO_4; wird erst nach Kochen mit alkoh. Kali und Ansäuern von $FeCl_3$ gefärbt.

Verb. $C_6H_5\cdot C\!=\!C\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?) (die beiden C über O verbrückt). Entsteht bei 30° rasch und quantitativ durch Einw. von Brom in A. auf das Enol, langsamer auf das Keton; aus dem Perbromid (s. o.) und A. bei 30° oder beim Erwärmen desselben mit W. u. Ä. Grüngelbliche Prismen aus A., F. 166—167°, unl. in W., wl. in A., leichter in Pyridin, l. in konz. H_2SO_4 ohne Fluorescenz, ziemlich beständig gegen Brom, $KMnO_4$, Semicarbazid, alkoh. Kali. *α-Semicarbazon des α,ε-Dioxo-α,γ,δ,ε-tetraphenylpentans*, $C_{30}H_{27}O_2N_3$, F. 238—239°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2040—54. 8/11. [9/10.] 1919. Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) ILBERG.

see Errata v. 91². p. 1128

G. **Bargellini**, *Über das 1,2,3-Trioxyflavon. Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Scutellareins.* Die früher (Gazz. chim. ital. **45**. I. 69; C. **1915**. I. 1125) beschriebene Synthese des *Scutellareins* erlaubte noch keine Entscheidung zwischen den beiden Konstitutionsformeln I. u. II. für diese Verb. Vf. hat in dieser Arbeit 2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon mit Benzoesäuremethylester und Natrium kondensiert und das erhaltene *Tetramethoxybenzoylacetophenon* (III.) analog der früher beschriebenen Scutellareinsynthese mit Jodwasserstoffsäure verseift. Auch hier ist die B. zweier isomerer Trioxyflavone (IV. u. V.) möglich, zwischen denen zunächst nicht zu entscheiden ist, von denen das eine (IV.) aber das von NIERENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 499; C. **1912**. I. 1119) auf anderem Wege erhaltene Oxychrysin ist. Da das in vorliegender Arbeit dargestellte Trioxyflavon mit dem Oxychrysin nicht identisch ist, muß es demnach 1,2,3-Trioxyflavon von der Formel V.

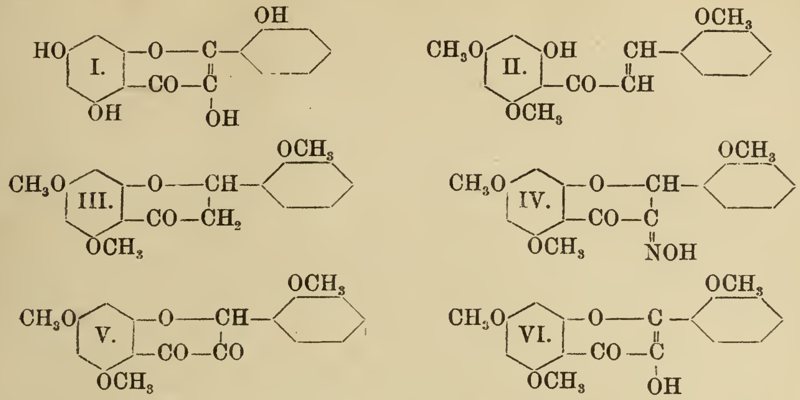


sein. Daß bei der hier benutzten Rk. das 2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon nur das eine der beiden möglichen Trioxyflavone entsteht, erklärt sich dadurch, daß das in 6-Stellung stehende Methoxyl infolge sterischer Verhältnisse leichter verseift wird als die übrigen Methoxylgruppen. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde dadurch bestätigt, daß es gelang, bei gelinderer Einw. von Jodwasserstoffsäure das entsprechende Trimethoxyflavon (analog V.) zu erhalten. Hieraus kann man durch Analogie folgern, daß das früher synthetisierte *Scutellarein* die Konstitution II. besitzt.

Experimentelles. *2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon.* Aus 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol mit Acetylchlorid bei Ggw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Kp. ca. 310°. Krystalle aus verd. A. F. 48—50° (nicht wie Nierenstein angibt 92—93°). — *2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon*, $C_{19}H_{20}O_6$ (III.). Aus vorstehender Verb. und Benzoesäuremethylester mit Natrium in Xylol. Gelbliche, prismatische Nadeln aus A. F. 110—112°; unl. in W., ll. in Eg. und h. A. Wird von konz. Schwefelsäure rot gefärbt. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. — *1,2-3-Trioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_5$ (V.). Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Wird am besten über sein Acetylderivat gereinigt. Gelbes, krystallinisches Pulver aus A. oder Eg. Bräunt sich bei 240—250°. F. 262 bis 266°; wl. in W., aber ll. mit intensiv gelber Farbe in Boraxlsg., zwl. in h. A., zll. in Eg., swl. in Ä., Bzl. und Chlf. Gelb l. in konz. Schwefelsäure, rotbraun in Natronlauge, in Sodalsg. zuerst grün, dann rotbraun. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid grünbraune, mit Barytwasser grüne Färbung. Die alkoh. Lsg. gibt mit Natriumamalgam grüne, flockige Abscheidung. — *Diacetylverb.*, $C_{19}H_{14}O_7$. Aus vorstehender Verb. mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Gelbliche Nadeln aus verd. Eg. F. 198—200°; sll. in A. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. — *Triacetylverb.*, $C_{21}H_{16}O_8$. Analog bei längerem Kochen. Farblose Nadeln aus A. F. 190-192°; ll. in h. Eg., zll. in A. Gelb l. in konz. Schwefelsäure. — *1-Oxy-2,3-dimethoxyflavon*, $C_{17}H_{14}O_5$ (VI.). Aus 1,2,3-Trioxyflavon mit Diazomethan in Ä. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol. F. 155—156°. Die alkoh. Lsg. gibt mit wenig Eisenchlorid rote, mit einem Überschuß grünliche Färbung. — *1,2,3-Trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_5$ (analog V). Aus 2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon bei kurzem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Gelbe Nadeln aus A. F. 165—166°. Gelb l. in konz. Schwefelsäure. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 47—63. 15/9. 1919. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

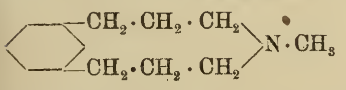
G. Bargellini und **E. Peratoner**, *Über das 1,3,2'-Trioxyflavonol. Untersuchungen über die Synthese des Datiscetins.* Aus *Datisca cannabina* ist ein Glucosid, *Datiscin*, isoliert worden, das durch Säuren in Rhamnose und *Datiscetin* gespalten wird. Die Widersprücke, die sich in der Literatur über das Datiscetin finden, erklären sich offenbar daraus, daß unter diesem Namen zwei verschiedene Verbb. beschrieben werden, die sich als Glucoside in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze vorfinden. Die eine Verb. ist wahrscheinlich diejenige vom F. 237°, die von Schunck u. Marchlewski (Liebigs Ann. **278**. 346) als Dioxydimethoxyxanthon, $C_{15}H_{12}O_6$, gedeutet worden ist, die anderen die von Leskiewics und Marchlewski (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1599; C. **1914**. II. 141) als *1,3,2'-Trioxyflavonol* (I.) angesehene Verb. $C_{15}H_{10}O_6$ vom F. 268—269°. Die Vff. haben jetzt versucht, letztere Verb. synthetisch darzustellen. Aus 2-Oxy-4,6-dimethoxyacetophenon und Salicylaldehydmethyläther wurde *2'-Oxy-4',6',2-trimethoxychalkon* (II.) gewonnen und in das entsprechende Flavanon (III.) umgewandelt. Dieses wurde in eine Isonitrosoverb. (IV.) übergeführt und durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in *1,3,2'-Trimethoxyflavonol* (V. oder VI.) verwandelt, das als Trimethyläther des Datiscetins anzusehen wäre. An dieser Stelle wurde die Arbeit durch den Krieg unterbrochen. Die Entmethylierung dieser Verbindung und damit die Syn-

these und endgültige Konstitutionsaufklärung des Datiscetins soll später ausgeführt werden.



Experimentelles. *2'-Oxy-4',6',2-trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_5$ (II.). Aus 2-Oxy-4,6-dimethoxyacetophenon u. o-Methoxybenzaldehyd in A. unter Zusatz von starker Natronlauge. Kanariengelbe Krystalle aus Methylalkohol. F. 106—108°. Orangerot l. in konz. Schwefelsäure. — *1,3,2'-Trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{18}O_5$ (III.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit A. und verd. Salzsäure (30 Stdn.). Farblose Nadeln aus A. F. 124—125°. Gelbbraun l. in konz. Schwefelsäure. — *1,3,2'-Trimethoxyisonitrosoflavanon*, $C_{18}H_{17}O_6N$ (IV.). Aus vorstehender Verb. in A. bei Zusatz von Amylnitrit und Salzsäure. Hellgelbe Krystalle aus Bzl. F. 189—190° unter Zers. — *1,3,2'-Trimethoxyflavonol* (VI.). Aus vorstehender Isonitrosoverb. in Eg. beim Kochen mit verd. Schwefelsäure. Hellgelbe Nadeln aus A., Bzl. oder verd. Eg. F. 158—160°; l. in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 64—69. 15/9. 1919. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Julius v. Braun und **Ludwig Neumann**, *meta-Ringschlüsse in der Benzolreihe. I. Reduktion des Julolidinchlormethylats.* Wie v. Braun, Heider und Wyczatkowska (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1215; C. **1918**. II. 728) gezeigt haben, gibt das Julolidinjodmethylat bei der Reduktion mit Natriumamalgam als Hauptprod. Julolidin und in geringerer Menge ein tertiäres Amin $C_{13}H_{19}N$, dem die nebensteh. Formel erteilt wurde. Es wurde damals versucht, diese Formel durch Abbau zu stützen, indes ohne richtigen Erfolg; die Dest. der dem Jodmethylat $C_{13}H_{19}N, CH_3J$ entsprechenden Ammoniumbase gab ein basisches Prod., aus welchem sich zwar ein leidlich konstant sd. Teil herausarbeiten ließ. Dieser stimmte leidlich auf die Formel $C_{14}H_{21}N$ einer ungesättigten Base, erwies sich aber als zu wenig einheitlich u. in seinen Derivaten als zu wenig krystallfreudig, um als Ausgangsmaterial für einen weiteren Abbau zu dienen. Die Vff. haben die Abbauverss. aufgenommen u. die erhaltenen Prodd. mit Rücksicht auf ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temp. unter sehr niedrigen Drucken destilliert. Die nach dem früheren Verf. dargestellte *Base* $C_{13}H_{19}N$ verflüchtigt sich bei 87—89° unter 0,01 mm völlig farblos und kann in gut verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahrt werden. Sein *Jodmethylat* schm. nicht bei 200°, wie früher angegeben, sondern bei 178°. Wenn man dieses Jodmethylat $C_{13}H_{19}N, CH_3J$ mit Ag_2O entjodet, die wss. Lsg. des Ammoniumhydroxyds auf dem Wasserbade zum Sirup eindampft, diesen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert und das Destillat (Kp.$_{ca.\ 20°}$ 150—230°) nach dem Trocknen im

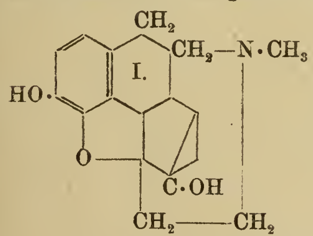


Vakuum der Quecksilberpumpe fraktioniert, so erhält man unter 0,01 mm Druck bei 145° als Hauptprod. ein Öl, das durch nochmalige Dest. in einen geringen Vorlauf *A* (110—120°), eine Zwischenfraktion *B* (120—140°) und eine Hauptfraktion *C* (145—147°) zerlegt wird. Fraktion *A* ist sauerstofffrei, ungesättigt und dürfte ein Gemisch der Ausgangsbase $C_{13}H_{19}N$ und einer ungesättigten Base sein, die sich vermutlich aus dem Prod. der Fraktion *C* durch Wasseraustritt bildet u. seinerzeit wohl als nicht ganz einheitliches Hauptprod. erhalten wurde, als die Dest. unter höherem Druck ausgeführt wurde. Fraktion *B* ist nicht untersucht worden. Fraktion *C* besteht aus einer *Oxybase* $C_{14}H_{13}ON$ und stellt eine beständige Fl. von glycerinähnlicher Konsistenz und schwachem Geruch dar. Ihre Salze (Chlorhydrat, Platinsalz, Pikrat), sowie ihr *Jodmethylat* sind ölig; das dem letzteren *entsprechende Platinsalz*, $C_{30}H_{52}O_2N_2Cl_6Pt$, krystallisiert aus W. in orangefarbenen Nadeln vom F. 165°. Der Stickstoff der Base ist in nichtaromatischer Bindung vorhanden — die Base gibt keine Rk. der tertiären Aniline —, der Sauerstoff befindet sich, wie aus der Unlöslichkeit in Alkali folgt, nicht in einem Phenolhydroxyl. Hiermit steht im Einklang, daß bei der Oxydation mit verd. HNO_3 nur Isophthalsäure entsteht. Wird das Jodmethylat der Oxybase entjodet und das Ammoniumhydroxyd destilliert, so erhält man in geringen Mengen Trimethylamin u. ein stickstofffreies Spaltungsprod., als Hauptprod. wird die Oxybase zurückgebildet. — Die Vff. diskutieren die Konstitutionsformel der Verb. $C_{13}H_{19}N$ und kommen zu dem Schluß, daß die oben stehende, bereits früher aufgestellte Formel die Eigenschaften der Verb. am besten erklärt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2015—19. 8/11. [4/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) Schmidt.

Friedrich Hasse, *Über die Methylenblaureduktion durch Glycin.* Die Unters. wurde durch die Beabachtung veranlaßt, daß die Rückstände alkoh. Extrakte aus Leichenteilen, bei denen nach der Vorbehandlung Fermentwrkg. ausgeschlossen ist, bei alkal. Rk. Methylenblau zu reduzieren vermögen. In Vorverss. mit einer großen Anzahl physiologisch vorkommender Substanzen schien sich eine überragende Wirksamkeit des Glykokolls zu ergeben, die auch durch eingehendere vergleichende Verss. bestätigt wurde. Von anderen Aminosäuren ist nur *Kreatin* ihm gleichwertig. Acetaldehyd und Glucose wirken merklich schwächer, Glucosamin ein wenig stärker, Brenzcatechin und Resorcin etwa gleich dem Glycin, Adrenalin und Hydrochinon etwa 10 fach stärker. Da Glycin weder labile H-Atome hat, wie Adrenalin, noch einen O-Acceptor von so einfachem Mechanismus, wie die Aldehyde, läßt sich nur eine Analogie mit den von Strecker (Liebigs Ann. **123**. 363) und Traube (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3145; C. **1911**. II. 1792) beschriebenen Systemen, also das Vorliegen eines oxydoreduzierenden, wahrscheinlich hydroklastischen Systems bei diesem Vorgang annehmen. (Biochem. Ztschr. **98**. 159—76. 31/10. [9/7.] 1919. Göttingen, Pharmakol. Inst. d. Univ.) Spiegel.

Julius v. Braun, *Untersuchungen über Morphiumalkaloide. VI. Die relative Festigkeit des Stickstoffringes im Morphin.* (5. Mitteilung s. v. Braun, Köhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 255; C. **1918**. I. 543.) Die Unterss. über das Verhalten stickstoffhaltiger Ringe bei der Hofmannschen und der Braunschen Aufspaltungsreaktion werden an einem Ringsystem, in welchem ein durch eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen vom aromatischen Kern getrenntes, cyclisch gebundenes Stickstoffatom auftritt, nämlich an Verbb. der Morphinreihe fortgesetzt. Der Stickstoffring des Morphinmoleküls (I.) erweist sich gegen Bromcyan als sehr widerstandsfähig; er wird weniger leicht als die früher untersuchten Basen: Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Dihydroisoindol, Tetrahydroisochinolin, Tetrahydrochinolin und Dihydroindol aufgespalten. Überraschend gering ist dagegen seine Widerstandskraft gegen die Hofmannsche Aufspaltung. Das aus Norkodein und α,ε-Dijodpentan darstellbare *Norkodeiniumpiperidiniumjodid* (II.) wird durch Alkalien in

eine Base $C_{22}H_{27}O_3N$ übergeführt, die nicht dem Kodeintypus, sondern dem Methylmorphimethintypus angehört, also durch Zerreißung des Stickstoffringes in der Morphinhälfte entsteht. Diese Base wird *Methylmorphimethylpiperidin* (III.) genannt, indem für den Rest $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2$— die Bezeichnung „*Methylmorphimethyl*" eingeführt wird. In gleicher Weise führt die Aufspaltung des aus Norkodein und o-Xylylenbromid gewonnenen *Norkodeiniumdihydroisoindoliniumbromids* (IV.) zu dem *Methylmorphimethyldihydroisoindol* (V.) u. die des aus Norkodein u. $\beta.\beta'$-Dijodäther darstellbaren *Norkodeiniummorpholiniumjodids* (IV.) zu dem *Methylmorphimethylmorpholin* (VII.). Nach diesen Ergebnissen ist von den bisher untersuchten Ringsystemen der stickstoffhaltige Morphinring gegen Bromcyan der widerstandsfähigste, beim HOFMANNschen Abbau der wenigst resistente. Daß die drei Aufspaltungsprodd. III., V. und VII. dem Methylmorphimethintypus angehören, kann durch Übertragung der Morpholspaltung des Methylmorphimethins nur wenig scharf bewiesen werden, da das Kochen mit Essigsäureanhydrid hier in sehr unerfreulicher Weise verläuft. Bequem wird aber der Beweis mit Hilfe von Bromcyan geführt. Läßt man dieses auf die Acetylderivate der Aufspaltungsprodd. einwirken, so entsteht kein Cyanacetylnorkodein, $C_{16}H_{14}O(:N\cdot CN)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, das aus den drei Prodd. bei intaktem Morphinring zu erwarten ist, vielmehr werden Verbb. erhalten, die das Bromcyan in den Piperidinring, den Dihydroisoindolring und den Morpholinring der Aufspaltungskörper eingelagert enthalten. Aus dem Acetylderivat des Methylmorphimethylpiperidins entsteht das *ε-Bromamylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)[CH_2]_4\cdot CH_2Br$, u. aus dem Acetylderivat des Methylmorphimethyldihydroisoindols das *ω-Bromxylylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br$. Eine Bestätigung und Ergänzung der chemischen Beweisführung bezüglich der Konstitution der Morphimethylverbb. III., V. und VII. bietet die Unters. ihres physiologischen Verhaltens. Bei dem Methylmorphimethylpiperidin und dem Methylmorphimethyldihydroisoindol tritt überhaupt keine oder nur eine sehr schwache, an Kodein erinnernde Wrkg. ein, während die N-Homologen des Kodeins pharmakologisch dem Kodeintypus entsprechen. Das Methylmorphimethyldihydroindol besitzt anästhetische Wrkg. — Die von V. BRAUN und KINDLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 77; C. **1916**. II. 17) dargestellte Allylbase, $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_3H_5)_2$, ist als *Diallylmethylmorphimethylamin* zu bezeichnen. *Methylmorphimethin* kann abgekürzt für Methylmorphimeth[yldimethylam]in gesagt werden.



II. $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>NJ : C_{16}H_{14}O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

III. $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_9O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

IV. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>NBr : C_{16}H_{14}O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

V. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_9O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

VI. $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>NJ : C_{16}H_{14}O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

VII. $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_9O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

Norkodeiniumpiperidiniumjodid **(II.).** Aus Norkodein (2 Mol.) und α,ε-Dijodpentan in Chlf. auf dem Wasserbade. Krystalle; F. 272°; fast unl. in k. W.; wl. in h. W. und A. — *Entsprechendes Platinchloriddoppelsalz*, $C_{44}H_{56}O_6N_2Cl_6Pt$. Krystallpulver; F. 215°; kaum l. in sd. W. — *Dihydronorkodeiniumpiperidiniumjodid*, $C_{22}H_{30}O_3NJ$. In entsprechender Weise aus Dihydronorkodein. Schm. bei 271°;

zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Norkodeinderivat. — *Dihydrokodeinjodmethylat*, $C_{16}H_{16}O(OH)(O\cdot CH_3):N(CH_3)_2\cdot J$. Schm. bei 235°; ist leichter l. als das Kodeinjodmethylat. — *Methylmorphimethylpiperidin* (III.). Aus Norkodeiniumpiperidiniumjodid in h. W. durch 25%ig. wss. Natronlauge. Säulen; F. 93—94°; ll. in allen Lösungsmitteln. — *Hydrochlorid*. Fest; hygroskopisch. — *$PtCl_4$-Salz*. Pulver; F. 174°; ll. in k. W. — *Jodmethylat*. Öl; wl. in k. W. — *Acetylverb.*, $C_{24}H_{29}O_4N$. Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystalle; F. 87°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *ε-Bromamylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{25}H_{29}O_4N_2Br$. Aus der Acetylverb. in Chlf. durch Bromcyan auf dem Wasserbade. Blättchen aus A.; F. 133—134°; l. in Ä.; läßt sich leicht entacetylieren; tauscht das Brom gegen basische Reste, gegen den Rest $\cdot O\cdot C_6H_5$ etc aus. — *Norkodeiniumdihydroisoindoliniumbromid* (IV.). Aus Norkodein und o-Xylylenbromid in Chlf. auf dem Wasserbade. Nadeln; F. 262°; ll. in W. und A. — *Entsprechendes Platinchloriddoppelsalz*, $C_{50}H_{52}O_6N_2Cl_6Pt$. Schm. bei 233°; etwas l. in W. — *Methylmorphimethyldihydroisoindol* (V.). Aus dem Bromid durch Alkali. Weiße Flocken; schm. unscharf (um 110°). — *Acetylverb.*, $C_{27}H_{27}O_4N$. Blättchen aus A. + wenig W.; F. 146°. — $C_{27}H_{27}O_4N, HCl$. Blättchen; F. 224°; wl. in W. — *Jodmethylat*, $C_{28}H_{30}O_4NJ$. Blättchen aus W.; F. 163°; sll. in A.; weniger l. in W. — *ω-Bromxylylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{28}H_{27}O_4N_2Br$. Aus der Acetylverb. in Chlf. durch Bromcyan. Krystallwarzen aus Chlf. + Ä.; F. 153°. — *Norkodeiniummorpholiniumjodid* (VI.). Aus Norkodein u. β,β'-Dijodäther in Chlf. Nadeln aus W.; F. 255—256°; fast unl. in A., leichter l. in W. — *Entsprechendes Platinchloriddoppelsalz*, $C_{42}H_{52}O_8N_2Cl_6Pt$. Gelbe Krystalle; F. 216°. — *Methylmorphimethylmorpholin* (VII.). Aus dem Jodid durch Alkali. Öl. — *Acetylverb.*, $C_{23}H_{27}O_5N$. Aus der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Ä., F. 118—120°; zwl. in Ä. Gibt mit Bromwasser in Chlf. ein bromhaltiges Prod., das im wesentlichen aus der Verb. $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ bestehen dürfte. — $C_{46}H_{56}O_{10}N_2Cl_6Pt$. Krystalle; F. 177°; sll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1999—2011. 8/11. [1/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) SCHMIDT.

Harold King, *Die Spaltung des Hyoscins und seiner Komponenten, Tropasäure und Oscin.* Da Tropasäure u. Oscin in optischen Antipoden erhalten werden können, muß Hyoscin (Tropyloscin) in elf verschiedenen stereoisomeren Formen existieren können, von denen vier opt.-akt., vier partiell racemische, zwei ganz racemische Verbb. sind, zu denen noch eine doppelt rac. Verb. kommt. Es gelang nun, d-Hyoscin zu isolieren, das mit dem natürlichen l-Hyoscin d,l-Hyoscin gibt. Da nun l-Hyoscin bei der Hydrolyse l-Tropasäure und d,l-Oscin liefert, während Benzoyl-d-oscin unter gleichen Bedingungen reines d-Oscin gibt, müssen d- und l-Hyoscin die d- u. l-Tropasäureester des d,l-Oscins sein. Die Racemisierung des l-Hyoscins durch Alkali beruht dann allein auf der Racemisierung der Tropylgruppe. Sind aber d- und l-Hyoscin partiell rac. Ester, so muß d,l-Hyoscin das Doppelracemat sein.

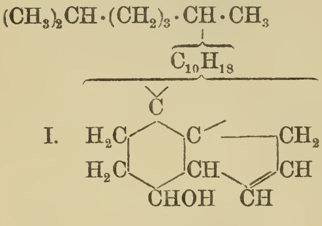
Experimentelles. Zwecks Spaltung der *d,l-Tropasäure* krystallisiert man das Chinidinsalz und darauf das Chininsalz aus 95%ig. A. — *Chinidin-l-tropat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot C_9H_{10}O_3$, Prismen mit $1H_2O$ aus 95%ig. A., F. 118—120° nach dem Sintern bei etwa 110°, schäumt bei 124° auf, bei 80° in 1 Tl. 95%ig. A. l., zeigt heliotrope Triboluminescenz, $[\alpha]_D = +149,1°$ (c = 0,979 in 95%ig. A.), = +144,7° (c = 1,995 in 95%ig. A.). — *Chinin-d-tropat*, $[\alpha]_D = -114°$ (c = 1 in A.). — *Chinin-l-tropat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot C_9H_{10}O_3$, Tafeln aus 95%ig. Alkohol, F. 185—186° (189—190° korr.), viel leichter l. in h. A. als das d-Tropat, $[\alpha]_D = -140,7°$ in 95%ig. A. — *d-Tropasäure*, $C_9H_{10}O_3$, Schuppen aus W., die sich in sechsseitige Prismen umwandeln, F. 128—129° (129—130° korr.), $[\alpha]_D = +81,6°$ (c = 1,027

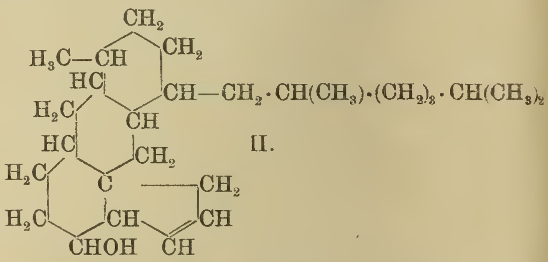
in W.), = +71,8° (c = 2,472 in absol. A.), $[\alpha]_D$ für das Ion = +69,4° in W. — *l-Tropasäure*, $C_9H_{10}O_3$, Krystalle aus W., F. 128—129°, $[\alpha]_D$ = —81,2° (c = 0,995 in W.). — *d,l-Oscin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, $C_8H_{13}O_2N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Tafeln aus absol. A., F. 232—233°, $[\alpha]_D$ = +59,3° (c = 2,001 in W.), ist partiell racemisch, l. in 10 Tln. sd. W. — *Saures l-Oscin-d-tartrat*, $C_8H_{13}O_2N \cdot C_4H_6O_6$, aus d,l-Oscin und 1 Mol. d-Weinsäure beim Krystallisieren aus W., Oktaeder mit 1 H_2O aus W., F. 134° (Aufschäumen), schm. wasserfrei bei 173—174° (176,5—177,5° korr.), ll. in h. W., wl. in 50%ig. A., $[\alpha]_D$ = 1,06° (c = 2,007 in W.). — *Saures d-Oscin-d-tartrat*, $C_8H_{13}O_2N \cdot C_4H_6O_6$, Nadeln mit 1 H_2O aus W., F. 55—56°, verwittert leicht, schm. wasserfrei ebenfalls bei 55—65°, nach einiger Zeit bei 163—165°, nachdem wahrscheinlich eine Umwandlung in eine krystallinische Form eingetreten ist; die letztere erhält man in sechsseitigen Tafeln aus W., F. 167—168° (170—171° korr.), $[\alpha]_D$ = +27,87° (c = 1,016 in W.). — *l-Oscinpikrat*, Nadeln (bei gewöhnlicher Temp. unbeständig) oder Rhomben aus W., F. 237—238° (242,5—243,5° korr.) unter Zers. — l-Oscinhydrochlorid, Warzen von kleinen Prismen aus absol. A., F. 273 bis 274° (281—282° korr.) unter Zers., äußerst leicht zerfließlich, $[\alpha]_D$ = —19,71° (c = 0,997 in W.). — *l-Oscin*, Nadeln aus PAe., F. 109,5—110,5° (korr.), $[\alpha]_D$ = —52,4° (c = 1,010 in W.), wird durch Kochen mit 10%ig. KOH oder HBr nicht racemisiert, gesättigtes, wss. $Ba(OH)_2$ racemisiert in 4 Stunden bei 150° etwa zur Hälfte. — *d-Oscin*, Nadeln aus PAe., F. 109,5—110,5° (korr.), $[\alpha]_D$ = +54,8°) (c = 1,029 in W.). — d-Oscinpikrat, Nadeln oder Rhomben aus W., F. 242,5 bis 243,5° (korr.). — d-Oscinhydrochlorid, Prismen aus absol. A., F. 273—274°, sehr zerfließlich.

Die Spaltung des *Benzoyl-d,l-oscins* wurde nach TUTIN (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1793; C. **1910**. II. 1480) ausgeführt. — *Benzoyl-d-oscin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, Krystalle aus absol. A., F. 247—248°, $[\alpha]_D$ = +54,74° (c = 1,998 in W.). — Benzoyl-d-oscinhydrochlorid, rechtwinklige Blättchen, in Nadeln sich umwandelnd, F. 280° (287° korr.) unter Zers., $[\alpha]_D$ = +11,79° (c = 2,005 in W.). — Bei der Hydrolyse von Benzoyl-d-oscin mit wss. HCl oder NaOH entsteht reines d-Oscin. — Bei der Herst. von l-Hyoscin fällt ein schwach linksdrehendes Hydrobromid an, aus dem sich durch Krystallisation des d-α-Brom-π-camphersulfonats aus einem Gemisch von Essigester und absol. A. Meteloidin u. d-Hyoscin isolieren lassen. — *Meteloidin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, $C_{13}H_{21}O_4N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Prismen aus A., F. 228,5—231,5° (korr.), l. in 10 Tln. sd. absol. A., $[\alpha]_D$ = +47,42° (c = 2,039 in W.); das Meteloidin ist inaktiv. — *d-Hyoscin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus A. und Essigester, F. 161,5—163,5° (korr.), $[\alpha]_D^{16}$ = +60,3° (c = 2,005 in W.). — d-Hyoscinhydrobromid, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr$, rechtwinklige Tafeln mit 3 H_2O aus W., F. 54,5—55° (korr.), schm. nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 168°, erstarrt wieder und schm. zum zweiten Male bei 193—194° (197—198° korr.), nach dem Trocknen bei 120° F. 193—194°, $[\alpha]_D$ = +23,02° (c = 2,842 in W.). — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$, orangegelbe Nadeln aus 2,5%ig. HCl, F. 208—209° (korr.) unter Zers. — Pikrat, Nadeln aus W., F. 187—188° (Zers.). — *l-Hyoscin*hydrobromid, Krystalle aus W., $[\alpha]_D$ = —22,75° (c = 2,454 in W.). — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$, Nadeln aus 100 Tln. 2,5%ig. HCl, F. 208—209° (korr.) unter Zers. — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuBr_4$, rechtwinklige, schokoladenrote Blättchen aus 2,5%ig. HBr, F. 191—192° (korr.) unter Zers. — Pikrat, sechsseitige Schuppen aus 100 Tln. sd. W., F. 191—192° (korr.). — *d,l-Hyoscin*hydrobromid, $C_{17}H_{21}O_4N$, aus gleichen Teilen der aktiven Salze, Krystalle mit 3 H_2O aus W., F. 55—58°, verwittert an der Luft, schmilzt wasserfrei bei 185—186° (korr.), in W. inaktiv. — *d,l-Hyoscin*, $C_{17}H_{21}O_4N$, Nadeln mit 2 H_2O aus verd. A., F. 38—40°, verliert über H_2SO_4 2 H_2O und bleibt dabei als klares Harz zurück. — Pikrat, Nadeln aus 100 Tln. sd. W., F. 177,5—178,5° (korr.) unter Zers. — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$, Kry-

stalle aus 2,5%ig. HCl, F. 218—219° (korr.) unter Zers. — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuBr_4$, schokoladenrote Blättchen aus verd. HBr, F. 213—214° (korr.) unter Zers. — Die Hydrolyse von l-Hyoscin mit wss. HBr oder HCl ergibt l-Tropasäure u. d,l-Oscin. — Das Monohydrat des d,l-Hyoscins vom F. 56—57° konnte nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 476—508. Mai. [26/3.] 1919. London, The Wellcome Chem. Research Labb.) Franz.

A. Windaus, *Die Konstitution des Cholesterins.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Arbeiten, die bisher Teile der Konstitution aufzuklären gestattet haben. Dabei sind verschiedene Formeln gegenüber den in den Originalarbeiten des Vfs. angegebenen durch Erhöhung der H-Atomzahl um 2 verändert worden, nachdem sich diese Änderung für die Säure $C_{26}H_{44}O_3$ aus Cholestenon (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 133; C. **1917**. I. 367) als notwendig ergeben hatte. Das vorliegende experimentelle Material läßt die Formel des Cholesterins, wenn man den Nachweis eines Octylrestes (vgl. Windaus und Resau, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1246; C. **1913**. I. 1952) als erbracht ansieht, zu I. auflösen:





In dem Rest mit 10 C müssen noch zwei gesättigte Ringe vorhanden sein, die wahrscheinlich einige C-Atome mit den in I. angegebenen gemeinsam haben. Trotzdem es noch an sicher ermittelten Einzelheiten fehlt, lassen sich Strukturformeln ableiten, die ein annähernd richtiges Bild von der Anordnung der C-Atome geben. Als eine der möglichen Konstitutionsformeln wird II. aufgeführt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 237—54. 10/10. [30/5.*] 1919.) Spiegel.

Paul Gaubert, *Über die künstliche Färbung der flüssigen Krystalle.* Während die bisher benutzten Färbemethoden bei fl. Krystallen nur sehr beschränkte Anwendung finden konnten, und die so gefärbten anisotropen Fll. schlecht zu untersuchen waren, hat Vf. im Indophenol (entsprechend dem α-Naphthol. F. 148°) ein für viele fl. und feste Krystalle sehr geeignetes Färbungsmittel gefunden. Die Beimischung des Indophenols erniedrigt den F. und alle Umwandlungspunkte einer Phase in die andere. Da die gelöste färbende Substanzmenge gering ist, so findet das Raoultsche Gesetz Anwendung. Die *Benzoe-*, *Propion-*, *Essigsäureester des Cholesterins* lösen das Indophenol im fl. isotropen Zustand mit violettroter Farbe. Beim Abkühlen entsteht die fl. anisotrope Phase, die krystallinischen Teilchen orientieren sich senkrecht zum Deckglas. Hierbei vertieft sich der Farbton, wie bei allen beobachteten *optisch negativen fl. Krystallen*, entsprechend der Babinetschen Regel. Noch intensiver tritt diese Erscheinung auf beim *Amylcyanbenzalaminocinnamat*, in Übereinstimmung mit der vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1004; C. **1910**. I. 859) beobachteten Tatsache, daß der Polychroismus mit der Doppelbrechung wächst. Die festen Krystalle der Cholesterinpropionate, -benzoate und -acetat färben sich blau und werden polychroitisch. — Das *Äthylanisalaminocinnamat* bildet zwei doppelbrechende Phasen. Beim Übergang aus der isotropen gefärbten Fl. in die anisotrope hellt sich die Färbung auf, da hier *optisch positive fl. Krystalle* vorliegen. Auf diese Phase folgt eine zweite anisotrope von länglichen fl. Krystallen mit abgerundeten Ecken, mit sehr hoher Doppelbrechung

und dementsprechend starkem Polychroismus. Beim Übergang in die feste Phase wird manchmal die Krystallform der zweiten fl. beibehalten. Die blaue Farbe geht in Violettrot über, und der Polychroismus bleibt. Die Färbung scheint von regelmäßig auf den festen Krystallen des Äthylanisalaminocinnamates orientierten Indophenolkrystallteilchen herzurühren. Es handelt sich um Mischkrystalle. — Das *Cholesterincaprinat* gibt eine fl. optisch negative und eine positive Phase. — Die optisch positiven fl. Krystalle, die Vf. erhalten hat durch Kombination von Glykolsäure, Glycerin usw. mit Cholesterin, färben sich nicht mit Indophenol. Die isotrope Fl. löst zwar den Farbstoff, der aber beim Übergang in die anisotrope Phase ausgeschieden wird. — Die Ergebnisse der künstlichen Färbung von fl. Krystallen stimmen überein mit denen bei denjenigen Krystallen, die Vf. als feste Lsgg. bezeichnet hat im Gegensatz zu den Mischkrystallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 1073—75. 30/12. 1918.) Bister.

Carl Th. Mörner, *Welchen Anteil haben Tyrosin und Tryptophan an dem Farbeneffekt bei den beiden Phasen der Xanthoproteinsäurereaktion?* Durch colorimetrischen Vergleich der mit Tyrosin und Tryptophanlsgg. ausgeführten Xanthoproteinsäurerk. bei saurer und alkal. Rk. (Phase a und Phase b) der Reaktionsfl. wurde untersucht, inwieweit diese beiden Aminosäuren bei dieser Farbenrk. qualitativ u. quantitativ sich unterscheiden. Zur Ausführung der Verss. wurden 5 ccm einer 1‰ig. Tyrosin-, bezw. Tryptophanlsg. in $^1/_{20}$-n. HNO_3 im Reagensglas mit 2,5 ccm HNO_3 (entsprechend ca. 5% der fertigen Lsg.) und 2,5 ccm W. versetzt, 3 Min. im Wasserbade erwärmt u. rasch auf 15° abgekühlt. Zur Colorimetrie der Phase a wird direkt auf 100 ccm verd., zur Colorimetrie der Phase b wird die Reaktionsmischung zunächst auf 75 ccm verd., mit 10 ccm 10%ig. wss. NH_3 versetzt u. auf 100 ccm gebracht. Es ergibt sich folgende Reihe: 1. Tyrosin, Phase a; 2. Tryptophan, Phase a; Tryptophan, Phase b; Tyrosin, Phase b (mit zunehmender Farbenstärke von 1 bis 4). Die Farbe der Lsg. differiert auch in qualitativer Hinsicht. Diese ist citronengelb bei Tyrosin a, weicht bei Tryptophan a u. Tyrosin b in gleichem Maße nach Orange ab u. ist noch stärker orange bei Tryptophan b. Zu den colorimetrischen Messungen ließ sich Tyrosin a vergleichen mit einer $^1/_{50}$-n. K_2CrO_4-Lsg. (CO_2-frei), Trytophan a u. Tyrosin b mit $^1/_{50}$-n. $K_2Cr_2O_7$. Tryptophan b mit $^1/_{50}$-n. $K_2Cr_2O_7$ + $^1/_{5000}$-n. $KMnO_4$ Die mit diesen drei Standardlsgg. erhaltenen colorimetrischen Effekte ließen sich approximativ auf dieselbe Skala beziehen. Es ergab sich dabei für Tyrosin in Phase a der Wert = 1, Tryptophan Phase a = 3, Tryptophan Phase b = 9, Tyrosin Phase b = 45. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 203—10. 1/9. [27/6.] 1919.) Guggenheim.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Van Romburgh, *Über den ungesättigten Alkohol aus dem ätherischen Öl frisch fermentierter Teeblätter.* Von dem früher beschriebenen Öl (Verslag van's Lands Plantentuin te Buitenzorg **1895**. 119; **1896**. 168) standen 120 ccm zur Verfügung, aus dem isoliert wurde *β,γ-Hexenol*, $CH_3CH_2CH:CHCH_2CH_2OH$, das bei der Oxydation mit Permanganat Propionsäure, mit Chromsäure eine Hexylensäure, sowie ein α-Naphthylurethan (F. 80°) liefert. Das Silbersalz des sauren Phthalsäureesters schmilzt bei 140°. Bromaufnahme 70% der Theorie. Der Alkohol ist identisch mit dem aus japanischem Pfefferminzöl isolierten, da Gemische der Naphthylurethane und der erwähnten Ag-Salze keine F.-Erniedrigung zeigten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 83—86. 31/10. [31/5.*] 1919. Utrecht, Organ. Lab. d. Univ.) Hartogh.

H. Dieterle, *Xanthosterin, ein krystallinischer Körper aus der Rinde von Xantho-*

xylum Budrunga D. C. Die Rinde von Xanthoxylum Budrunga D. C. enthält neben einem Alkaloide 0,24⁰/₀ eines Alkohols der Formel $C_{23}H_{39}(OH)$, das Xanthosterin, das aus dem PAe.-Extrakt der Rinde nach Rektifikation aus 90⁰/₀ig. A. in Form feiner, weißer Nädelchen vom F. 213—214°, ll. in h. A., Ä., Aceton, l. in Chlf., PAe., Bzl., Pyridin, wl. in k. A., Eg., unl. in W., k. Alkalien und verd. Säuren, erhalten wird. Bei Zusatz von konz. H_2SO_4 zu Xanthosterin entsteht Gelbfärbung, die beim Erwärmen mit schwach grüner Fluorescenz in Braun übergeht. Versetzt man eine Lsg. einiger Krystalle Xanthosterin in 2 ccm Chlf. mit 2 ccm konz. H_2SO_4, so färbt sich nach einiger Zeit das Chlf. schwachgelb mit grünlicher Fluorescenz, die H_2SO_4 braun; die Chlf.-Lsg. hinterläßt nach dem Verdunsten in einer weißen Porzellanschale eine violette Färbung. Bei tropfenweiser Zugabe von konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. von Xanthosterin in Essigsäureanhydrid tritt eine beständige Rotfärbung auf. *Xanthosterinbenzoesäureester*, $C_{30}H_{44}O_2$, aus Xanthosterin u. Benzoesäureanhydrid bei 190—200°, feine, glänzende Nadeln, F. 264—265°, unl. in A., wl. in Ä., Aceton, PAe., ll. in h. Essigäther. *Carbäthoxyxanthosterin*, $C_{23}H_{39}O \cdot CO \cdot OC_2H_5$, aus Xanthosterin und Chlorkohlensäureäthylester in Pyridin bei —7°, feine weiße, warzenförmige Kryställchen, F. 175—176°, ll. in PAe., Ä., Chlf., l. in A., Aceton, Bzl., unl. in W. *Carbomethoxyxanthosterin*, $C_{23}H_{39}OCO \cdot OCH_3$, aus Xanthosterin, Chlorkohlensäuremethylester in Pyridin bei —10°, feine, sich fettig anfühlende Blättchen, F. 191—193°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., PAe., Aceton. *Verb. $C_{23}H_{39}OBr$*, aus Xanthosterin und Br in Chlf., farblose Nädelchen aus A., F. 169 bis 170° unter Braunfärbung und Zers., unl. in W., wl. in k. A., ll. in Ä., Chlf., Aceton, Essigsäure, Bzl. (Arch. der Pharm. **257**. 260—63. 4/10. [April*] 1919. Pharmazeut. Inst. d. Univ. Straßburg-Berlin.) Manz.

Victor Cofman, *Die Acidität von Chaulmoograöl.* Der Säuregehalt des Chaulmoograöles ist von dem Alter und der Art der Herst. abhängig; die im britischen Arzneibuch vorgeschriebenen Grenzzahlen treffen auch auf sonst einwandfreie Öle nicht zu u. sollten fallen gelassen werden. (Pharmaceutical Journ. **103**. 269. 27/9. 1919. Analytical Laboratory of the Society of Apothecaries London.) Manz.

R. Fritsch, *Versuche zur Darstellung von Phosphatiden aus gefärbten Pflanzenorganen.* Die unters. chlorophyll- und farbstoffhaltigen Pflanzenorgane enthalten nur kleine Mengen von Phosphatiden, nur ein ganz geringer Teil des Gesamt-P entfällt auf Phosphatide, bei jungen Ahornblättern 4,78⁰/₀, bei jungen Eschenblättern 3,46⁰/₀. Durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln — A., Aceton, Ligroin — werden Extrakte erhalten, die einen relativ geringen P-Gehalt zeigten. Durch drei- bis viermalige Extraktion mit A. wurden aus getrockneten und gepulverten Blättern sämtliche Phosphatide extrahiert. 10 g Brennesseln, dreimal ½ Stde. mit je 50 ccm abs. A. extrahiert, gaben 0,02⁰/₀ P entsprechend 0,5⁰/₀ Lecithin. Bei Spinat waren die entsprechenden Zahlen bei gleicher Behandlung 0,0083 und 0,2075⁰/₀, bei Luzerneheu 0,0077 und 0,19, bei Taxus 0,014 und 0,35, bei Rotkraut 0,003 und 0,075, bei Safran 0,05 und 1,25. Bei Süßgrünfutter waren im Alkoholextrakt nur Spuren von P vorhanden. Ein kalt hergestellter Acetonextrakt von Brennesseln zeigte 0,09⁰/₀ P entsprechend 2,25⁰/₀ Lecithin; ein nach der Acetonextraktion hergestellter Alkoholauszug enthält 0,15⁰/₀ P entsprechend 3,925⁰/₀ Lecithin. Ein Ligroinextrakt aus Brennesseln lieferte ein Präparat mit 0,578⁰/₀ P entsprechend 14,45⁰/₀ Lecithin. Ein Acetonextrakt aus Spinatblättern besaß 0,017⁰/₀ P entsprechend 0,425⁰/₀ Lecithin, ein Ätherextrakt aus Ricinusblättern 0,23⁰/₀ P entsprechend 5,75⁰/₀ Lecithin.

Auf umständlichem Wege gelang die Darst. von Präparaten mit einem dem Lecithin entsprechenden P-Gehalt aus jungem Weizen und Eibe. Das getrocknete Material wurde zuerst mit Ä. ausgezogen. Der Rückstand mit einem Gemenge von 95⁰/₀ig. A. und 10⁰/₀ Bzl. ausgekocht. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels

wurde der Extrakt in W. gel. und die wss. Lsg. unter Zusatz von NaCl zehnmal mit Ä. ausgeschüttelt. Die mit Na_2SO_4 getrocknete ätherische Lsg. wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch sukzessive Extraktion mit Ä., Aceton und A. in drei Fraktionen zerlegt. Der P-Gehalt war beim Acetonextrakt 0,26%, beim Alkoholextrakt 1,78%, beim Ätherextrakt 2,99%. Der Alkoholextrakt zeigte einen Fe-Gehalt von 4,17%. Aus Taxus wurde in ähnlicher Weise ein in Ä. lösl. Präparat erhalten, welches einen P-Gehalt von 3,41% besaß. Die Ausbeute an, in Ä. lösl., P-reichen Prodd. war sowohl bei Taxus wie bei Weizen sehr gering. Die Präparate waren dunkel gefärbt und lieferten bei der Spaltung mit H_2SO_4 Fettsäuren u. eine Lsg., die mit Phosphorwolframsäure eine Fällung gab. Beim Konservieren von Gras in verschlossenen Steinguttöpfen in CO_2-Atmosphären werden die Phosphatide bis auf einen minimalen Rest gespalten, so daß mit A. keine organischen P-Verbb. extrahiert werden können. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 165 bis 175. 1/9. [4/7.] 1919. Zürich, Agrikulturchem. Lab. der eidgenöss. techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Hans Euler und **Olaf Svanberg**, *Versuche zur Darstellung hochaktiver Saccharasepräparate.* Durch Autolyse von Bierhefe, deren Saccharasegehalt durch mehrtägige Maischevorbehandlung angereichert worden war, gelang es, erheblich wirksamere Saccharasepräparate zu erhalten als bisher. Die Darst. erfolgte im wesentlichen durch fraktionierte Alkoholfällung des abfiltrierten Autolysesaftes. Die einzelnen Operationen wurden durch genaue Messungen der Aktivität und Inversionsfähigkeit kontrolliert. Als Maß hierfür kann die Inversionskonstante k gelten. Für lebende Hefe berechnet sich die Inversionsfähigkeit Inv. aus der Gleichung:

$$\text{Inv.} = \frac{k \cdot \text{g Zucker}}{\text{Zellenzahl}}.$$

Für die Inversionsfähigkeit eines Präparates oder Saftes gilt die Beziehung:

$$Jf = \frac{k \cdot \text{g Zucker}}{\text{g Trockensubstanz}}, \quad \text{bezw.:} \quad \frac{k \cdot \text{g Zucker}}{\text{g Präparat}}.$$

Aus der Aktivitätszahl k wird Jf erhalten durch Multiplikation mit:

$$\frac{0{,}08}{\text{Trockensubstanz-\% der Enzymlsg.}}.$$

O'SULLIVAN und TOMPSON hatten früher (Journ. Chem. Soc. London **57**. 834) die Aktivität eines Saccharasepräparates dadurch ausgedrückt, daß sie 0,05 g Präparat in 5 ccm 0,5-n. NaH_2PO_4 lösten, zu 20 ccm 20%ig. Rohrzuckerlsg. zugaben und die Zeit (t = Minuten) bestimmten, welche verging, bis (nach Aufhebung der Multirotation durch Soda) die Drehung 0° betrug. Aus der Beziehung $\pm 0° = t$ Minuten ergibt sich: $Jf = \frac{46{,}176}{t}$.

Bei dem in vorliegender Arbeit erhaltenen besten Präparat betrug $\pm 0° = 3{,}6$ Minuten, $Jf = 12{,}82$. Der Aschengehalt war 3,3%, der N-Gehalt 2,72%. Bzgl. der einzelnen Phasen der Darst. und deren Aktivitätsbestst. muß auf das Original verwiesen werden. Die Autolyse der gepreßten Hefe, welche einen durchschnittlichen Wassergehalt von 70% besaß, erfolgte bei Zimmertemp., während ca. 3 Wochen in großen, mit dichten Wattepfropfen verschlossenen Kolben unter Zusatz von Toluol, welches öfters erneuert wurde. Die Saccharose geht erst bei fortgeschrittener Autolyse, nach der Verflüssigung der Hefe (nach etwa 4 Tagen) in Lsg. Dieser Umstand ermöglicht, eine erste Fraktion von Extraktivstoffen ohne erheblichen Enzymverlust abzutrennen. Bei Zimmertemp. wird ein wirksamerer Saft gewonnen als bei 35°. Etwa ²/₃ der in der Hefe enthaltenen Saccharase bleibt in den ungel., durch Filtration abgetrennten Rückständen. Verss. zur Reinigung der rohen Saccharasepräparate durch Einw. von Mikroorganismen (Hefe, Torula, Penicillium,

Colibakterien) verliefen resultatlos. Durch Ausschüttlung mit Ä. oder Fett wird aus Saccharasepräparaten kein aktives Ferment entfernt. Durch die Behandlung mit Kaolin wird koaguliertes Eiweiß aus den Präparaten fast vollständig entfernt, und die Inversionsfähigkeit auf etwa 10% gesteigert. Durch Dialyse wurde die Aktivität nur sehr wenig vergrößert, nach Behandlung mit $Al(OH)_3$ blieb sie unverändert. $HgCl_2$ besitzt eine sehr starke Giftwrkg. Die Ausbeute an wirksamem Präparat beträgt etwa $^1/_{100}$ der zelltrockenen Substanz, bezw. $^1/_{300}$ der frischen Hefe. Da aber etwa $^2/_3$ in den breiigen Rückständen bleibt, so ergibt sich als Maximalausbeute etwa $^1/_{900}$ des angewandten Gewichtes an frischer Hefe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 269—313. 25/9. [8/7.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Oscar von Friedrichs, *Über einige Inhaltsstoffe der Altheewurzel.* Zur Isolierung der Bestandteile der Altheewurzel wird die feingepulverte Droge nacheinander mit wasserfreiem Ä., Weingeist u. k. W. ausgezogen. Die Altheewurzel enthält 1,7% dickes, dunkelbraunes, *fettes Öl*, das vornehmlich aus Glyceriden der Palmitinsäure und Ölsäure, neben wenig Buttersäure (0,22%) und einer hochmolekularen Oxysäure, sowie einem mit dem Sitosterin wahrscheinlich identischen *Phytosterin* besteht; $D.^{15}$ 0,94127, E. unter —20°, n_D = 1,4767, VZ. 186, Jodzahl 86,5, REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,8, HEHNERsche Zahl 92,7, ll. in Chlf., Ä., Bzl., Xylol, PAe. und CS_2, wl. in Aceton und A., auch in der Wärme. Der Anteil des *Phytosterins* beträgt 2,64% des Öles, sechsseitige, langgestreckte Tafeln aus A. vom F. 135°, der Formel $C_{27}H_{46}O + H_2O$. Der im Ä. l. Anteil der Wurzel enthaltene Träger des Geruches der Wurzel ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, unl. in PAe., geht beim Verseifen des Lecithins zum größten Teil verloren. Da die Substanz mit fuchsinschwefliger Säure reagiert, ist es fraglich, ob ein Ester oder ein Aldehyd vorliegt. Das Lecithin enthält Palmitin- und Ölsäure und Cholin. Der *Zucker* ist überwiegend (10,2%) Rohrzucker neben wenig (0,78%) Invertzucker. Die mit k. W. aus der von in Ä. und Weingeist l. Bestandteilen befreiten Wurzel ausgezogenen, mit A. gefällten *Schleimsubstanzen* besitzen die allgemeine Polysaccharidformeln $C_6H_{10}O_5$ u. bestehen zu etwa 64% aus Glykosan neben etwas Xylan, enthalten aber keine Galaktose, sondern ein anderes, vielleicht zu den Pektinstoffen zu zählendes Saccharokolloid, durch dessen Hydrolyse d-Galaktose gebildet wird. Arch. der Pharm. **257**. 288—98. 4/10. [19/4.*] 1919. Stockholm, Statens Farmaceutisca Laboratorium.) MANZ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Emil Fischer, *Einfluß der Struktur der β-Glucoside auf die Wirkung des Emulsins.* Eine vergleichende Unters. einer größeren Anzahl von δ-Glucosiden, in denen der mit dem Zuckerrest verbundene Bestandteil erhebliche Strukturunterschiede zeigt, sollte entscheiden, inwieweit diese Unterschiede im Verlauf der Emulsinspaltung Veränderung herbeizuführen vermögen. Zur Unters. gelangten die Glucoside der *Glykolsäure*, *α-Oxyisobuttersäure* u. *Malonsäure*, die *Amygdalinsäure*, die *Cellosidoglykolsäure*, als freie Säuren, Salze, Ester, Amide und Nitrile u. zwei bromhaltige Glucoside, das *Bromallylglucosid* und das *6-Bromhydrin des β-Methylglucosids*. Bei der Unters. der Glucoside der Säuren u. ihrer Derivate zeigte sich eine große Abhängigkeit von der H-Ionenkonz. derart, daß gewisse Säuren im Gegensatz zu ihren Salzen, Estern u. Amiden von Emulsin nicht gespalten werden. Die zu untersuchenden Lsgg. wurden daher meistens durch eine Puffersubstanz (Gemisch von primärem und sekundärem Na-Citrat oder Na-Phosphat, Na-Acetat + Essigsäure auf die H-Ionenkonz. von 10^{-5} gebracht.

Von den Glucosiden wurden 0,75 g in 15 ccm $^1/_{10}$-n. Na-Citrat- oder $^1/_{15}$-n. Na-Phosphatmischung gel. und mit 3 Tropfen Toluol geschüttelt. 5 ccm dieser Lsg.

dienten zur Kontrolle; den übrigen 10 ccm wurden 0,05 g Emulsin zugesetzt und genau 5 ccm davon für den hydrolytischen Vers. in gut verschlossenem Röhrchen zusammen mit der Kontrollprobe im Thermostaten erwärmt. Im Rest der Lsg. erfolgte colorimetrische Best. der H-Ionenkonz. nach SÖRENSEN. Von den im Thermostaten behandelten Mischungen wurden nach bestimmter Zeit Proben von 1 ccm entnommen, filtriert und genau auf 5 ccm verd. Je 1 ccm dieser Fl. diente zur Titration mit FEHLINGscher Lsg. Die erhaltenen Werte erhielten eine Korrektion durch Abzug einer kleinen Menge FEHLINGscher Lsg., welche durch die Kontrollprobe und das Emulsin allein verbraucht wurde. Schließlich wurde auf Glucose umgerechnet, woraus sich dann die Prozentzahlen für die Spaltung der Glucoside ableiten ließen. Gelangten statt der Glucosidsäuren deren Na-, K-, Ca- oder Ba-Salze zur Unters., so wurden diese nur in einzelnen Fällen als solche verwendet, sondern meistens in der Lsg. der Säuren durch Neutralisation hergestellt.

Vf. gelangte zu folgenden Resultaten: Amygdalinsäure, Cellosidoglykolsäure u. Glucosyringasäure, welche in freiem Zustande infolge ihrer Acidität durch kleine Mengen Emulsin nicht gespalten werden, werden bei Anwendung größerer Mengen Emulsin zerlegt. Von den Derivaten sind die Amide, Ester u. Nitrile am leichtesten hydrolysierbar. Bei dem Nitril erfolgt neben der Loslsg. des Zuckers noch Abspaltung der HCN. Die verschiedenen Salze zeigen in ihrem Spaltungsvermögen keine Differenzen. Auffallend resistent sind die Derivate der Glucosido-α-oxyisobuttersäure, denn die Salze zeigen kaum eine Spaltung, u. auch beim Ester, Amid und Nitril geht die Hydrolyse sehr langsam von statten. Die schwierige Spaltbarkeit hängt offenbar zusammen mit der Bindung des Zuckers an einem tertiären Kohlenstoffatom, da sich dieselben Verhältnisse beim Amylenhydratglucosid finden. Bei der Glucosidomandelsäure besteht ein Unterschied zwischen den Derivaten der d- und l-Mandelsäure. Denn die Salze und das Amid der d-Mandelsäure werden nicht angegriffen. Dagegen werden die Salze der l-Verb. offenbar gespalten. Die natürlich vorkommenden Nitrile der Glucosidomandelsäure (Mandelnitrilglucosid u. Sambunigrin) werden von Emulsin angegriffen. Auch die Methylester beider Mandelsäuren werden durch Emulsin gespalten. Beim Glucosido-d-mandelester entsteht als Spaltprod. Glucose neben Mandelsäuremethylester. Bei den Salzen der d-Amygdalinsäure, dem Disaccharosid der d-Mandelsäure. wird, entsprechend der theoretischen Voraussetzung, nur die Hälfte der Glucose abgespalten. Die Salze der l-Amygdalinsäure spalten jedoch, soweit sich aus der Unters. eines Gemisches der d- und l-Form ergab, unter der Einw. des Emulsins ihren gesamten Zucker ab. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Cellosidoglykolsäure und ihren Derivaten. Ihr Nitril wird vollständig in Glucose u. HCN gespalten, im Gegensatz zum Nitril der Glucosidoglykolsäure, welches langsamer und unvollständiger gespalten wird. Das *Bromallylglucosid*, $C_3H_4Br\cdot C_6H_{11}O_6$, wird von Emulsin sehr leicht gespalten. Das *6-Bromhydrin* des *β-Methylglucosids*, $CH_2Br\cdot CHOH\cdot \underbrace{CH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOCH_3}_{O}$, dagegen, wird nicht angegriffen. Im allgemeinen werden bei ähnlicher Struktur die Glucoside der Phenole und Phenolcarbonsäuren leichter gespalten als die Derivate der aliphatischen Alkohole u. Alkoholsäuren. Dies gilt auch für die Hydrolyse durch Säuren, wie aus einem Vergleich der Hydrolysierbarkeit von *α- und β-Methylglucosid* einerseits und *β-Glucosidogallussäure* u. Glucosido-d,l-mandelsäure andererseits durch die 25 fache Menge $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-n. HCl hervorgeht. Bei der Glucosidogallussäure genügt auch schon Erhitzen mit W. ohne HCl, um langsam Autolyse herbeizuführen.

Glucosidomandelsäure, $C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5COOH$ (Gemisch von d- u. l-Form). B. durch Verseifung des Tetraacetylglucosidomandelsäureäthylesters. Der Ester (12 g) löst sich beim Schütteln mit 3 Mol. Baryt in Wasser langsam auf. Nach

24 Stdn. entfernt man das Ba durch H_2SO_4 und verdampft im Vakuum. Die Säure ist farblos, amorph und hygroskopisch, ll. in W., A. und Pyridin, zll. in Aceton, Propyl- und Amylalkohol, wl. in Essigäther, swl. in Bzl. und Ligroin:

$$[\alpha]_D^{13} = \frac{-4{,}03^0 \cdot 1{,}6136}{0{,}1084 \cdot 1 \cdot 1{,}0253} = -58{,}51^0.$$

Mit Diazomethan entsteht ein amorpher Methylester:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-3{,}20^0 \cdot 2{,}0877}{0{,}1440 \cdot 1 \cdot 1{,}0210} = -45{,}4^0.$$

Glucosido-d-mandelsäure. 10 g des Gemisches der d- und l-Form und 12 g Chinin, gel. in 160 ccm h. CH_3OH, werden im Vakuum eingedampft und der teilweise krystallinische Rückstand mit h. A. ausgelaugt. Das zurückbleibende krystallinische Salz der Glucosido-d-mandelsäure wird aus der 20-fachen Menge h. W. umkrystallisiert: $[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}80^0 \cdot 3{,}9922}{0{,}0226 \cdot 2 \cdot 1{,}000} = -70{,}66^0$, derb schräg abgeschnittene Prismen oder flächenreichere Formen. Beginnt bei 240° zu sintern u. schm. unter Zers. bei 248°. L. in ca. 20 Tln. h. W., wl. in k. W. u. CH_3OH. Zur Umwandlung wird das Salz in wss. Lsg. mit Baryt zerlegt, vom Nd. abfiltriert u. das im Filtrat noch verbliebene Chinin mit Chlf. entfernt. Die wss. Lsg. wird nach Entfernung des Ba zur Trockne gedampft. Die zurückbleibende schaumige M. krystallisiert aus der 7-fachen Menge h. Amylalkohol in büschelig verwachsenen, biegsamen Nadeln. Ausbeute etwa 55% der Theorie. $[\alpha]_D^{18} = \frac{+2{,}53^0 \cdot 2{,}3161}{0{,}1132 \cdot 1 \cdot 0{,}0145} = +51{,}02^0$. Die Säure beginnt bei 170° zu sintern und schm. unscharf bei 175—177° zu einer von Bläschen getrübten Fl., die gegen 186° stark aufschäumt, ll. in W., CH_3OH u. A., wl. in Amylalkohol, Chinolin u. Pyridin, swl. in Aceton, Essigäther, Bzl., Chlf. und Ä. Reagiert und schmeckt sauer, reduziert beim kurzen Kochen die FEHLINGsche Lsg. nicht. Wird durch verd. Säuren mäßig rasch in Glucose u. d-Mandelsäure gespalten. *Glucosido-d-mandelsäuremethylester*, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH \cdot (C_6H_5)COOCH_3$, beim Zusammenbringen einer trockenen, methylalkoh. Lsg. von Glucosido-d-mandelsäure und einer äth. Lsg. von Diazomethan unter Kühlung. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird der amorphe Rückstand aus Chlf. + CCl_4 krystallisiert, farblose Nadeln. $[\alpha]_D^{19} = \frac{+0{,}65^0 \cdot 2{,}0215}{0{,}0631 \cdot 0{,}5 \cdot 1{,}0106} = +41{,}2^0$. F. unscharf bei 88 bis 89°, ll. in W., reagiert neutral, reduziert FEHLINGsche Lsg. beim kurzen Kochen nicht. Der nach Spaltung mit Emulsin isolierbare *d-Mandelsäuremethylester* schm. bei 55—58° und besitzt einen $[\alpha]_D^{17}$ von +130°. *d-Amygdalinsäure.* B. aus der gewöhnlichen Amygdalinsäure über das Cinchoninsalz. Zu dessen Darst. löst man 6,5 g gewöhnliche Amygdalinsäure und 4 g Cinchonin in eine h. Mischung von Methyl- und Äthylalkohol. Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende amorphe Rückstand wird in 15 ccm h. W. gel., filtriert, zum Sirup konz., worauf nach längerem Stehen Krystallisation eintritt. Die abgeschiedenen Nadeln werden zuerst mit wenig k. W., dann mit A. gewaschen. Ausbeute etwa 3,8 g. Krystallisiert aus der 2-fachen Menge w. W. $[\alpha]_D^{13} = \frac{+2{,}71^0 \cdot 1{,}5264}{0{,}0513 \cdot 1 \cdot 1{,}0116} = +79{,}7^0$, beginnt bei 230° zu sintern und zers. sich unter Braunfärbung bei 240°, ll. in w. W. und Methylalkohol, swl. in Äthylalkohol. FEHLINGsche Lsg. wird nicht reduziert. Bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 entsteht d-Mandelsäure. Die freie d-Amygdalinsäure wird aus dem Salz durch Zerlegung mit Baryt hergestellt. Farbloses, sauer schmeckendes, amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{18} = \frac{+0{,}87^0 \cdot 2{,}4284}{0{,}1200 \cdot 1 \cdot 1{,}0194} = +17{,}27^0$, ll. in W., Methyl- und Äthylalkohol und w. Amylalkohol, wl. in Aceton u. Essigäther,

Cellosidoglykolsäure, $C_{12}H_{21}O_{10}\cdot O\cdot CH_2\cdot COOH$. B. durch mehrstdg. Schütteln von 10 g Heptacetylcellosidoglykolester mit 30 g $Ba(OH)_2$ und 500 ccm W. Nach Entfernung der Hauptmenge des Ba durch H_2SO_4 wird die Lsg. auf 30 ccm eingedampft, stark ammoniakalisch gemacht und mit 50 ccm einer 10%ig. Lsg. von neutralem Pb-Acetat gefällt. Das abgeschiedene Pb-Salz wird mit H_2S zerlegt. Die Cellosidoglykolsäure hinterbleibt beim Verdampfen der wss. Lsg. als farblose, schaumige M., welche aus Methylalkohol u. Essigester krystallisiert erhalten wird, mkr. ziemlich kompakte, vielfach zu Aggregaten vereinigte Krystalle. Ausbeute etwa 3 g. $[\alpha]_D^{20} = \frac{-2,74^0\cdot 1,4560}{1\cdot 1,046\cdot 0,1487} = -25,65^0$. Zersetzt sich nach vorherigem Sintern gegen 195°, ll. in W., wl. in Methylalkohol, in anderen organischen Lösungsmitteln unl., reduziert Fehlingsche Lsg. nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 176 bis 202. 1/9. [14/8.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

H. P. Barendrecht, *Urease und die Strahlungsenergie der Enzymwirkung.* Urease wirkt durch eine Strahlung, die einzig durch Harnstoff u. H-Ionen absorbiert wird. Die mathematische Formulierung erklärt die gerade Kurve der Hydrolyse in alkal. und die logarithmische Linie in saurer Lsg.:

$$-dx = m\,\frac{x}{x+nc}\,dt \quad \text{und:} \quad \frac{nc}{0,434}\log\frac{1}{1-y} + ay = mt,$$

in denen bedeutet x die Konz. von Harnstoff nach Zeit, c die Konz. und n den den Adsorptionskoeffizienten der H-Ionen, m eine Konstante, die variiert mit der Harnstoffkonz. bei konstanter Konz. von H und konstanter Temp., a die Anfangskonz. von Harnstoff u. y der nach t noch vorhandene Teil von a. Die Aktivität einer gegebenen Ureasekonz. ist eine Funktion der p_H der Lsg. Die Betrachtung von m als Funktion von p_H führt zum Schluß, daß die Urease ein amphoterer Elektrolyt ist, dessen Wrkg. in undissoziiertem Zustande am größten ist. Die rechnerische Best. zeigt, daß die Dissoziationskonstante der Urease nicht viel von jener von CO_2 u. NH_3 abweicht. Beschleunigende Wrkg. von CO_2 besteht nicht. $(NH_4)_2CO_3 + CO_2$ bilden ein kräftiges Puffergemisch, das p_H konstant hält. Zahlreiche Verss. geben die Bestätigung der Formel. Die Bestst. der Anfangsgeschwindigkeit der Ureasewrkg. bei verschiedenen Harnstoffkonzz. bei konstantem p_H und T sind nur durch die Strahlungstheorie zu deuten. Je geringer p_H, um so mehr nimmt diese Anfangsgeschwindigkeit mit der Harnstoffkonz. zu. Bei hohem p_H nimmt sie mit Zunahme der Harnstoffkonz. zunächt zu und dann ab in Übereinstimmung mit der Strahlungstheorie. Experimentell und rechnerisch wird gezeigt, daß der Einfluß neutraler Stoffe auf die Enzymwrkg. sich erklärt durch die Einw. auf die Dissoziation von W. und Urease. Die Hypothese, daß die abgeschwächte Ureasestrahlung synthetisch wirkt, wird durch Verss. gestützt, die zeigen, daß bei hohem p_H die Urease zerfällt, u. die Hydrolyse zurückgeht. Die Theorie, daß sich um das Ureasemolekül ein Gebiet hydrolytischer Wrkg. und darum eine Zone abgeschwächter Strahlung befindet, erklärt die Tatsache, daß bei Verminderung der Ureasekonz. unter einen bestimmten Wert auch die spezifische Wrkg. abnimmt. Eine synthetische Wrkg. nicht im Zerfall befindlicher Urease kann nur eintreten, wenn sich die Sphären hydrolytischer Wrkg. nicht völlig schneiden. Die Folgerung, daß in einer beliebigen Ureaselsg., deren Enzym sich im Verfall befindet, eine Synthese von Harnstoff aus $(NH_4)_2CO_3$ durch die vereinigte Wrkg. von Alkalität, Temp. und Zeit stattfindet, wird durch Verss. bestätigt. Ein App. zur Best. von p_H bei konstanter Temp. wird beschrieben. Durch Umtausch der H-Elektrode mit einer Ölelektrode kann damit auch die OH-Konz. zur Berechnung der Dissoziationsformel der Urease ausgeführt werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1113—29. 30/6. [27/7.*] 1236—52. 27/8. [29/3.*].

1406—23. 30/9. [3/5.*]; **28.** 23—36. 31/10. [31/5.*] 1919. Delft, Lab. d. Niederländ. Hefe- u. Spritfabrik.) Hartogh.

Gertrud Woker, *Zum Assimilationsproblem.* Die Kohlensäure gehört zu den chemisch trägsten Verbb.; sie wird daher in gewöhnlicher Form von Reduktionsmitteln nur sehr wenig angegriffen. Damit sie chemischen Eingriffen, insbesondere Reduktionen, zugänglich wird, muß sie in ihrer molekularen Struktur verändert werden. Das findet wahrscheinlich durch Isomerisierung statt, indem ein Isomeres von Peroxyd-, bezw. Peroxydatstruktur gebildet wird, und zwar entweder ein primäres $C\lessdot^{O}_{O}$ oder ein sekundäres $C<^{O}_{\vert O}$, welches dann durch Addition von H_2O liefern würde: $C<^{O-OH}_{OH}$. Vf. konnte experimentell nachweisen, daß Dicarbonate im Entstehungs- wie Verschwindungszustand, sowie auch Carbonate unter den nämlichen Bedingungen reaktionsfähiger sind, als die beiden fertig vorliegenden Salze. Unter der Einw. eines starken Reduktors, des Methylalkohols, trat bei sehr intensiver Sonnenbestrahlung in einem Gemisch von Kalium- u. Natriumdicarbonat mit Kalium- und Natriumcarbonat eine gelblich bräunliche Verfärbung ein, sowie Reduktion Fehlingscher Lösung. Zucker selbst ließ sich nicht nachweisen. Die entsprechenden Carbonate u. Dicarbonate allein reagierten nicht in gleicher Weise. Die Assimilation vollzieht sich nach Ansicht des Vfs. in einer Reduktionsphase u. einer darauffolgenden Kombinationsphase. Unter Zugrundelegung der Hilfsvorstellung der Isomerisierung und der Annahme, es liege das sekundäre Peroxyd $>C<^{O-OH}_{OH}$ vor, haben wir eine Verb., welche zur O_2-Abspaltung neigen und durch O_2-Abgabe die zur Kondensation prädisponierte Gruppe $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ liefern würde. „Indem man so auf B. und sofortige Weiterverarbeitung des ungesättigten und mit dem Formaldehyd H — CH = O tautomeren Radikals $HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$ abstellt, umgeht man, ohne auf ihre Vorteile zu verzichten, eine Reihe von Schwierigkeiten, die der schönen Formaldehydhypothese v. Baeyers anhaften.“ Die Rk. von Methylalkohol u. CO_2 unter B. von Formaldehyd oder seinem Tautomeren kann bei CO_2-Überschuß zum Dioxyaceton führen, das für die Zuckersynthese und durch Reduktion für die Glycerinbildung wichtig sein kann. Die Reduktionen mit Methylalkohol sind auch deshalb interessant, weil der Methylalkohol im Pflanzenreich weit verbreitet ist, u. das Chlorophyll ein Ester des Methylalkohols ist. Vf. führt dann aus, wie aus mehreren reaktiven ungesättigten Gruppen >CHOH in der „Kondensationsphase“ durch Aneinanderlagerung entstehen können: Glucose, Fructose, Inosit, der γ-Pyronring, Furfurol, Inosit, Pyrogallol, Hydrochinon usw. schließlich durch Reaktion mit dem vielleicht beim Zerfall vorher entstandener Formhydroxamsäure oder auf anderem Wege gebildeten Ammoniak die Alkaloide der Pyrollidin- und Piperidinreihe entstehen können. In einem letzten Abschnitt wird die Rolle des Chlorophylls beim Assimilationsprozeß besprochen, über welche die verschiedensten Meinungen herrschen. Angenommen wird, daß das Chlorophyll als Sensibilisator der Kohlensäureisomerisation und als Zwischenreaktionskatalysator der Kondensationsphase wirkt. Eine intermediäre Bindung der CH(OH)-Gruppe an das Mg-Atom des Chlorophylls ist dabei am wahrscheinlichsten, erfüllt auch die Forderung *Emil Fischers*, daß die Bildung opt.-akt. Körper aus inaktivem Ausgangsmaterial erklärt wird, da Bindung an eine asymmetrische Substanz, den Chlorophyllfarbstoff, erfolgt. (Pflügers Arch. d. Physiol. **176.** 11—38. 21/7. [17/3.] 1919. Bern, Univ.-Lab. f. physik.-chem. Biologie.) Aron.

E. Gildemeister, *Über den Einfluß erhöhter Temperaturen auf die Oberflächenspannung von Bakterienaufschwemmungen.* Die Oberflächenspannung von Bakterien-

aufschwemmungen erfährt bei Erhöhung der Temp. Änderungen, die sich durch stalagmometrische Messung verfolgen lassen. Dabei zeigte sich bei den vom Vf. untersuchten Arten Übereinstimmung in den den Verlauf dieser Änderungen anzeigenden Kurven in zwei Gruppen, einerseits Typhus, Paratyphus, Vibrionen und Pyocyaneus, andererseits Ruhr, Coli und Staphylokokken umfassend, während sie bei FRIEDLÄNDERschen und Proteusbacillen einen nur für die betreffende Art charakteristischen Verlauf zeigen. Die Typhuskurve ist durch erhebliche Zunahme bei 80° (bei Pyocyaneus schon bei 60° deutlich) gekennzeichnet, die Ruhrkurve durch Ausbleiben charakteristischer Veränderungen bis 100°, die FRIEDLÄNDERsche Kurve durch Abnahme bei 80° und Zunahme bei 100°, die Proteuskurve durch ständige, schon bei 50° beginnende Abnahme. Bei einer Anzahl von Bakterienarten stimmen die Zunahmen der Oberflächenspannung mit den Punkten der Agglutinationshemmung überein, bei anderen läßt sich ein solcher Zusammenhang nicht nachweisen, oder zeigt sich sogar ein Gegensatz. Die Änderungen der Oberflächenspannung können danach nur einen Teil der Veränderungen anzeigen, die das Bakterienprotoplasma durch erhöhte Tempp. erfährt, u. die in ihrer Gesamtheit für den Verlauf der Agglutination maßgebend sein dürften. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 497—507. 31/10. 1919. Posen, Hygien. Inst.) SPIEGEL.

Arnulf Streck, *Über die oligodynamische Wirkung des Kupfers auf Bakterien.* Die Ergebnisse einer Reihe von experimentellen Unterss. über die oligodynamische Wrkg. des Cu werden folgendermaßen zusammengefaßt: Reines Kupfer wirkt in Leitungswasser auf Bakterien der Paratyphus-Coligruppe stark baktericid. Die oligodynamische Wrkg. einer Kupferfolie ist um so stärker, je kleiner das Wasservolumen, je größer die Kupferfolie, und je länger die Einwirkungsdauer ist. Um in 24 Stdn. eine Einsaat von 1000—100000 Keimen pro Kubizentimeter abzutöten, sind pro 10 ccm W. 0,45 qcm Kupferfolie nötig. Dieses Verhältnis ist für die entsprechenden Multipla gültig. Die oligodynamische Wrkg. des Kupfers ist in Glasflaschen, die längere Zeit durch Kupfer aktiviert waren, verstärkt. Glas wird durch oligodynamisch wirksames W. um so stärker aktiviert, je größer die aktivierende Kupferfolie, u. je länger die Aktivierungszeit war; die baktericide Kraft der Glaswand bleibt stets kleiner als die des aktivierenden W. (Hygien. Rdsch. **29**. 685 bis 692. 15/10. 717—23. 1/11. 1919. München, Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

W. Windisch und **Walther Dietrich**, *Die Beeinflussung der Gärung und des Hefelebens durch oberflächenaktive Stoffe.* Nach den Verss. der Vff. rufen schon die geringsten Mengen oberflächenaktiver Stoffe eine Verzögerung der Gärung hervor. Durch Veränderung der Oberflächenspannung der Würzen durch Spuren (0,05 bis 0,002 %) capillaraktiver Stoffe ist eine Veränderung der Gärgeschwindigkeit zu beobachten. Es handelt sich besonders um höhere Alkohole, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- u. Octylalkohol. W. HENNEBERG beobachtete bei Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen an Hefen Formveränderungen u. Fettbildung. (Wchschr. f. Brauerei **36**. 318. 1/11. 1919. Berlin, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) RAMMSTEDT.

Felix Klopstock, *Die Kaltblütertuberkulose.* Vf. ist der Ansicht, daß die Umwandlung des Warmblütertuberkelbacillus in den Typus der Kaltblütertuberkulose möglich ist. Das Bindeglied zwischen den bei 37° trocken u. langsam wachsenden Warmblütertuberkelbacillus und dem bei etwa 35° rasch und feucht wachsenden, warmblüteravirulenten Fisch-, Frosch-, Blindschleichentuberkelbacillus bildet der Schildkrötentuberkelbacillus FRIEDMANNs. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1269—72. 13/11. Berlin, Univ.-Poliklinik f. Lungenleidende.) BORINSKI.

Rich. Frenzel, *Beitrag zur Kenntnis grammegativer meningokokkenähnlicher Diplokokken.* Anläßlich des Befundes eines als *Diplococcus mucosus* v. LINGELSHEIM anzusprechenden Diplococcus in Cerebrospinalflüssigkeit bei einem Meningitisfalle wird die Bedeutung derartiger Befunde unter Heranziehung der Literatur er-

örtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 509—17. 31/10. 1919. Bakteriol. Lab. des beratenden Hygienikers der 3. Armee.) SPIEGEL.

E. Pfister und **W. Böhme**, *Ein pathogener Diplococcus der Harnorgane und seine Autovaccinebehandlung.* Aus dem Harn eines an chronischer Pyelonephritis (ohne Zylinder) und an aseptischer Prostatitis Erkrankten wurde ein bisher noch nicht beobachteter Diplococcus in Reinkultur gezüchtet. Seine spezifischen Charakteristica bestehen in seiner ungewöhnlichen Zartheit auf allen Nährböden, ferner in seinem Verhalten auf den gebräuchlichsten Nährsubstraten, in der positiven Gramfärbung, seiner Gruppierung im mikroskopischen Präparat und seiner Beherrschung des klinischen Bildes. Der Diplococcus wurde zu einer Autovaccine verarbeitet, deren Erfolg nach den ersten Injektionen sich sofort durch Klärung des Harnes bemerkbar machte. Eine Beeinflussung der nephritischen Symptome blieb jedoch aus. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1063—64. 10/11. 1919. Dresden, Reservelazarett VI.) BORINSKI.

Alexander Belák, *Studien an zwei von v. Verebély aus Madurafüßen gezüchteten Pilzstämmen.* Ein schwarzer und ein weißer Pilz, beide wohl den Trichophytonarten nahestehend, werden beschrieben. Sie dürften als Glieder einer bereits ziemlich vielgestaltigen, voraussichtlich sich mit der Zeit noch verlängernden Reihe von Hyphenpilzen aufzufassen sein, die sämtlich gelegentlich das klinische Bild des Madurafußes hervorrufen können. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 528—30. 31/10. 1919. Budapest, Lab. d. JOHANNES-Sanatoriums; K. u. K. Garnisonspital Nr. XVII.) SPIEGEL.

R. Manninger, *Über eine Mutation des Geflügelcholerabacillus.* Während in der Regel Geflügelcholerastämme nach $^1/_2$-jähriger Züchtung in Bouillon vollvirulent auf Agar weitergezüchtet werden können, ergaben sich in einem Falle neben wenigen typischen, anfangs durchsichtigen Kolonien viele dunkelbraune, auch sonst erheblich abweichende, die sich bei näherer Unters. als solche einer fast virulenzlosen Abart herausstellten. Die einzelnen Bacillen dieser Abart unterscheiden sich von den virulenten in der Größe und im Kapselbildungsvermögen. Die Abart behielt in $1^1/_2$-jähriger Fortzüchtung die neuen Eigenschaften unverändert bei, außer der Farbe der Kolonien, die nach 3 Monaten aschgrau, nach weiteren 6 Monaten gelblich wurde. Die Identität mit der Ausgangsart erwies sich durch Agglutinationsprüfung und Immunisierungsverss. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 520—28. 31/10. 1919. Budapest, Inst. f. Seuchenlehre d. Tierärztl. Hochschule.) SPIEGEL.

P. Remlinger, *Ein Fall spontaner Heilung der durch Virus fixe erzeugten Tollwut beim Kaninchen (Einimpfung unter die Dura mater).* Der bisher einzig dastehende Fall, daß ein auf genanntem Wege infiziertes Tier zwar von einem schweren Krankheitsausbruch befallen wurde, dieser aber spontan in Heilung ging, wird beschrieben u. erörtert. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 735—39. Okt. 1919.) SPIEGEL.

Anna Hopffe, *Über einen bisher unbekannten, celluloselösenden, im Verdauungstraktus vorkommenden Aspergillus, „Aspergillus cellulosae“, seine Züchtung und seine Eigenschaften.* Nachdem sich gezeigt hatte (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 374; C. **1919**. III. 830), daß die Celluloseverdauer nicht unter den allgemein bekannten Darmbewohnern zu suchen sind, wurde mit Hilfe von Mannitnährböden nach neuen Organismen gesucht. Dabei auftretende Mischkolonien, deren Bestandteile sehr schwer zu trennen waren, zeigten sich schließlich zusammengesetzt aus einem Amylobakter, der Cellulose unverändert läßt, und einem Schimmelpilz, der sie auffallend rasch und deutlich angreift. Dieser Pilz, dessen wesentliche Eigenschaften bereits in einer vorläufigen Mitteilung (vgl. ELLENBERGER, Ztschr. f. physiol. Ch. **96**. 236; C. **1916**. I. 1083) beschrieben sind, ähnelt am meisten dem Aspergillus niger, ist aber von ihm durch geringere Größe und das

bei 35—37° liegende Wachstumsoptimum unterschieden, daher als neue Art aufzufassen, die wegen der charakteristischen Einw. auf Cellulose den obigen Namen erhielt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 531—37. 31/10. 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch., Phys.-chem. Abt.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Egon Rach, *Die Milch als Vergleichseinheit für die Nährwertkonzentration der Nahrungsmittel.* PIRQUET (vgl. Münch. med. Wchschr. **64**. 515; C. **1917**. II. 24) hat die Nährwertkonz. der Milch als Vergleichseinheit für die Konz. der anderen Nahrungsmittel aufgestellt. Vf. erläutert an der Hand von Beispielen das Wesen und die Vorzüge dieser Nährmittelberechnungsart. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1196—97. 17/10. 1919. Wien, Pädiatr. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

Karl Bornstein, *Kriegslehren für die Friedensernährung.* Die Milchkühe müssen nach Möglichkeit erhalten werden, die Einschränkung des Viehbestandes soll in erster Linie bei den Schweinen vorgenommen werden. Gerste und Weizen soll nicht zu Brauzwecken zur Verfügung gestellt werden. Dann wird eine ausreichende Eiweißmenge vorhanden sein. Eiweiß ist nicht gleichbedeutend mit Fleisch. Der Eiweißbedarf, vor allem der Kranken, muß mit pflanzlichen u. Milcheiweiß gedeckt werden. Alles muß daran gesetzt werden, um uns mit Brot und Kartoffeln, den Grundlagen einer sättigenden und arbeitsfähig erhaltenden Ernährung, satt zu machen. Herst. eines gut verdaulichen Vollkornbrotes ist dringend erforderlich. Das Eiweiß- u. Kohlenhydratproblem ist leicht zu lösen, schwieriger ist das Fettproblem, doch errechnet Vf. bei Erhaltung der Milchkühe und vermehrtem Anbau von Ölfrucht etwa 200 g Fett pro Woche. Die Lehre von der Zubereitung der Speisen nach wissenschaftlichen Grundsätzen, die „Bromatik“, muß vertieft werden. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 968—72. 13/10. [16/7.*] 1919.) ARON.

M. Hindhede, *Einfluß der dänischen Ernährungsrationierung auf den Gesundheitszustand.* Vf. schildert die dänische Kriegskost im Jahre 1917, deren wesentlichsten Merkmale in dem Fehlen von animalischen Nahrungsmitteln und einem Kriegsbrot bestanden, das aus 100%ig ausgemahlenem Roggen mit einem Zusatz von Weizenkleie hergestellt war. An der Hand von statistischem Material zeigt Vf., daß sich unter dem Einfluß dieser Ernährungsweise der Gesundheitszustand der dänischen Bevölkerung sehr gehoben habe. Die Sterblichkeit ging bei den Männern um 34%, bei den Frauen um 17% zurück. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1236—37. 6/11. 1919.) BORINSKI.

Max Rubner, *Bemerkungen zum vorstehenden Aufsatz Hindhedes.* Die Verhältnisse in Dänemark, dessen 3 Millionen Einwohner zum großen Teil landwirtschafttreibende Selbstversorger sind, lassen sich mit deutschen Zuständen nicht vergleichen. Die Annahme HINDHEDEs, daß sein kleiehaltiges Brot gut verdaulich ist, hat Vf. experimentell widerlegt. Die Statistik HINDHEDEs ist fehlerhaft und unbrauchbar. Zu den wichtigsten Aufgaben Deutschlands gehört die Hebung der Tierhaltung. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1237—38. 6/11. 1919.) BORINSKI.

P. Grabley, *Die Demineralisation der Nahrung als Ursache zurzeit endemisch auftretender Wachstumsstörungen und Stoffwechselkrankheiten.* Die in den Kriegsjahren häufig beobachteten Wachstums-, Stoffwechsel- u. Konstitutionskrankheiten sind auf die Demineralisation unseres Bodens und unserer Nährstoffe zurückzuführen. Die vorhandenen Nahrungsmittel waren also nicht durch Zusätze oft zum Schaden der Qualität zu strecken, um eine größere Quantität zu erzielen; die Qualität wäre vielmehr durch Mineralstoffzufuhr zu bessern und dadurch die Ausnutzung der verfütterten M. zu erhöhen. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1238—39. 6/11. 1919. Woltersdorfer Schleuse.) BORINSKI.

P. Waentig und **W. Gierisch**, *Über Celluloseverdauung in vitro zum Zwecke der Feststellung der Verdaulichkeit cellulosehaltiger Futtermittel.* Es wurde versucht, über die Verdaulichkeit von Cellulosepräparaten dadurch Aufschluß zu erhalten, daß man den Inhalt bestimmter Darmabschnitte normal gefütterter Tiere unter konstanten Versuchsbedingungen auf das zu prüfende Material 3—4 Tage bei 37° einwirken ließ. Eine Verdauung der Cellulose zeigte sich dann in einem Gew.-Verlust des ungelöst verbliebenen Rückstandes. Als Verdauungsfl. wurde der gesiebte Inhalt des Caecums und Colons von Pferden und Kühen, sowie Aufschwemmungen frischen Kotes dieser Tiere gewählt, als Cellulosematerial aufgeschlossenes Holzmehl, Sulfitcellulose, mit Natron aufgeschlossener Strohstoff, unverändertes Roggenstroh und verschiedene chemisch und mechanisch vorbehandelte Holzmehle. Vergleicht man nun die durch bakterielle Zers. entstehenden Verluste mit den Rohfaserverlusten, die das betreffende Material beim Durchgang durch den Verdauungsschlauch des lebenden Tieres erfährt, so ergibt sich zunächst, daß eine relative Übereinstimmung zwischen beiden Verdauungsgrößen besteht. In den Fällen, in denen beim Tierversuch beträchtliche Mengen von Rohfaser im Verdauungschlauch verschwinden, ist auch in vitro eine merkliche Verdauung festzustellen. Die in vitro verdauten Massen sind jedoch erheblich kleiner, was sich durch den Wegfall der regulatorischen Verhältnisse, welche im Verdauungsschlauche bestehen, erklärt. Bei den Kotverss. ist die celluloselösende Wrkg. geringer als bei der Verwendung von Darminhalt. Reinkulturen celluloselösender Bakterien zeigten eine starke Einw. Die Ergebnisse sind jedoch in quantitativer Hinsicht schwankend und lassen sich nicht analytisch verwerten. Aus sämtlichen Verss. wird geschlossen, daß die Verdauung der Cellulose in vitro nur orientierenden Wert besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 213—24. 1/9. [23/7.] 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) Guggenheim.

P. Waentig, *Nochmals die tierische Rohfaserverdauung.* Versuche über die Verdauung der Rohfaser in einem aufgeschlossenen Stroh ergaben am Hund im Gegensatz zum Pflanzenfresser ein negatives Resultat. Die Ausnutzung der Rohfaser des getrockneten Strohstoffs wurde in der Weise ausgeführt, daß man dem Versuchstier eine bekannte Menge Strohstoff mit bekanntem Gehalt an Rohfaser mit einem sehr rohfaserarmen Beifutter verfüttert und in dem mit diesem Futter abgeschiedenen Kot den eingetretenen Verlust an Rohfaser ermittelte. Eine Ausnutzung war nicht oder nur in sehr geringem Maße (5—9% der verfütterten Rohfaser) festzustellen. Bei Verfütterung von Rohfaser in Form von Naturrockenstroh ergab sich eine Verwertung von etwas mehr als 10%. Wahrscheinlich sind im Naturstroh noch leichter lösl. Bestandteile enthalten, die bei der chemischen Behandlung des aufgeschlossenen Strohes entfernt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 225—30. 1/9. [27/7.] 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. tierärztlichen Hochschule.) Guggenheim.

A. Joel, *Über den Einfluß der Temperatur auf den Sauerstoffverbrauch wechselwarmer Tiere. Ein Beitrag zur vergleichenden Physiologie der Atmung.* Die Ausführung der Verss. erfolgte mit den von Cohnheim ausgearbeiteten Respirationsapparat für isolierte Organe (Beschreibung und Abbildung vgl. Original). An Dytiscus marginalis, Aeschnalarven, Lumbric. terr., Limnaeus stagnalis, Serranus cabrilla, Rana fusca, Pelobates fuscus und Larven von R. fusca ist nachgewiesen, daß der O-Verbrauch bis zu einem bestimmten Punkte mit der Temp. ungefähr entsprechend der van't Hoffschen RGT Regel ansteigt. Oberhalb dieses Punktes sinkt der Verbrauch wieder, außer bei Lumbric., so daß die O_2-Kurve und die CO_2-Kurve divergieren; die betreffende Temp. wurde außer von Serranus von allen Versuchstieren gut ertragen u. lag bei Aeschna und Pelobates nahe den für diese Tiere physiologischen Tempp. Durch Verss. an Froschlarven und Zwergfröschen

wird wahrscheinlich gemacht, daß das Sinken der O_2-Kurve mit der Lokalisierung des Atomprozesses, einem Zeichen der allgemeinen organologischen Differenzierung des Tierkörpers, im Zusammenhang steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 231—63. 1/9. [18/7.] 1919. Hamburg, Physiol. Inst. d. Univ. Allgemeines Krankenhaus Eppendorf.) GUGGENHEIM.

I. Traube, *Die physikalische Theorie der Arzneimittel- und Giftwirkung.* Vf. sucht unter Bezugnahme auf vorliegende Unterss. von narkotischen, desinfizierenden, erregenden Mitteln, Alkaloiden, Toxinen usw. den Beweis zu erbringen, daß chemische Konstitution u. Konfiguration meist nur so weit für die Wirksamkeit in Betracht kommen, als sie die physikalischen Eigenschaften, wie die Oberflächenaktivität und die zahlreichen hiervon abhängigen Eigenschaften (Osmose, Quellung, Flockung, Adsorption, Löslichkeit usw.), bedingen (vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 388; Chem.-Ztg. **42**. 521; C. **1916**. I. 266. **1919**. III. 69). Es wird deshalb die Forderung nach größerer Berücksichtigung der physiko-therapeutischen Richtung in Forschung und Unterricht erhoben. (Biochem. Ztschr. **98**. 177—96. 31/10. [25/7.] 1919. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Rudolf Cobet, *Über den Einfluß der arsenigen Säure auf wachsende Gewebe.* Es sollte die Möglichkeit geprüft werden, daß arsenige Säure in kleinen Gaben ganz allgemein einen wachstumsfördernden Reiz auf junge Zellen ausübe. Für Pflanzen (Gartenkresse, Zwiebeln, Erbsen) erwies sie sich bis zu einer Konz. von 1 : 200000 herab als starkes Gift, das das Wachstum der Wurzeln hemmt u. diese zum Absterben bringt. Eine Wachstumsförderung konnte auch durch stärker verd. Arsenlsgg. nicht festgestellt werden. — Niedere Tiere (Froschlaich, Kaulquappen) sind gegen As_2O_3 widerstandsfähiger; erst bei Konz. 1 : 40000 wurden sie in etwa 1 Woche getötet. Ein deutlicher Einfluß auf das Wachstum war auch hier nicht zu erkennen, nicht einmal eine Wachstumshemmung bei Lsgg., deren Konz. der tödlichen nahekam. (Biochem. Ztschr. **98**. 294—313. 31/10. [5/8.] 1919. Greifswald, Medizin. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

Fred Ransom, *Erworbene Toleranz für Alkohol beim Froschherz.* Beim Froschherz wurde in Durchströmungsverss. mit A. gezeigt, daß 1. eine spontane Erholung von der toxischen Konz. des A. in dessen Ggw. stattfinden kann, daß 2. nach Vergiftung mit einer starken Lsg. der Austausch gegen eine etwas schwächere, aber immerhin noch toxische Konz. eine mehr oder weniger deutliche Erholung bewirkt. Es wird angenommen, daß die spontane Wiedererholung das Zeichen einer erworbenen Toleranz ist. Nach toxischen alkohol. Lsgg. erholt sich das Herz niemals wieder vollständig, nach schwächeren Lsgg. waren die Resultate günstiger. (Journ. of Physiol. **53**. 141—46. 5/9. 1919. London, Frauen-Medizinschule, Pharm. Lab.) ARON.

C. Lovatt Evans, *Beobachtungen über den Sauerstoffmangel des Blutes durch Cyanide.* Während große Dosen der Cyanide rasch u. unabwendbar toxisch wirken, scheinen kleine Dosen ihre ganze physiologische Wrkg. durch den Sauerstoffmangel, den sie hervorrufen, auszuüben. Die Erstickung, die durch die Cyanide veranlaßt wird, unterscheidet sich von der durch indifferente Gase hervorgerufenen durch das außerordentlich plötzliche Einsetzen u. das langsame Verschwinden; in anderer Hinsicht scheinen die Wrkgg. gleich zu sein auf glatte, quergestreifte und Herzmuskulatur, auf Nerven und Nervenzentren, sowie die allgemeinen physiologischen Wirkungen. — Die Reaktionsfähigkeit des Gefäßsystems auf Adrenalin oder Splanchnicusreizung u. des Herzens auf Vagusreizung ist vermindert oder erlischt bei hochgradiger O_2-Armut des Blutes. (Journ. of Physiol. **53**. 17—40. 5/9. 1919. Leeds, Physiol. Dept. d. Univ.) ARON.

A. H. Hübner, *Über Dinitrobenzolvergiftungen.* Bericht über einige Fälle von Vergiftungen durch Dinitrobenzol. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß gleichzeitiger Genuß von A. die Giftwrkg. des Dinitrobenzols verstärkt. (Dtsch.

med. Wchschr. **45**. 1272—73. 13/11. 1919. Bonn, Klinik f. psychisch und Nervenkranke.) BORINSKI.

J. N. Langley, *Vasomotorische Zentren. I. Wirkung von Strychnin auf den Blutdruck von „Rückenmarkstieren“.* Beobachtungen an enthirnten Katzen, denen das Rückenmark durchtrennt, u. Curare intravenös gegeben wurde. Kleine Strychninmengen verursachen einen hohen Anstieg des Blutdrucks. Nach Exstirpation der Nebennieren ist der Blutdruckanstieg bei enthirnten Katzen rasch und hoch. Bei Wiederholung der Strychnininjektionen läßt die blutdrucksteigernde Wrkg. allmählich nach; der Blutdruck sinkt sogar, ganz besonders, wenn er in diesem Stadium durch Reizung des Rückenmarks oder Adrenalininjektionen erhöht wird. Diese Blutdrucksenkung ist peripheren Ursprungs. Die Wrkg. des Strychnins wird durch die Reizung von Zellen des Zentralnervensystems erklärt. Das Blutdrucksteigerung bewirkende Zentrum in dem Rückenmark ist aber nicht mit den Muskelbewegungszentren verbunden. (Journ. of Physiol. **53**. 120—34. 5/9. 1919. Cambridge, Physiol. Lab.) ARON.

Emil Bürgi und **C. F. v. Traczewski** (unter Mitwirkung von **Sch. Baß**, **A. Braunstein** und **S. Fridkiß**), *Über die biologischen und pharmakologischen Eigenschaften des Chlorophylls.* Ausführliche Schilderung der Verss. an experimentell (durch Blutentziehung oder durch Einw. von Phenylhydrazin) anämisch gemachten Kaninchen, deren Ergebnisse bereits früher von BÜRGI (Therap. Monatsh. **32**. 1; C. **1918**. II. 643) mitgeteilt wurden. Die hier gefundenen Wrkgg. stimmen mit denjenigen überein, die GRIGORIEW (Biochem. Ztschr. **98**. 284; folgendes Ref.) an n. Tieren fand. (Biochem. Ztschr. **98**. 256—84. 31/10. [1/8.] 1919. Bern, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

R. Grigoriew, *Über die blutbildenden Eigenschaften des Chlorophylls.* (Vgl. BÜRGI und V. TRACZEWSKI, Biochem. Ztschr. **98**. 256; vorst. Ref.). Auch bei n. oder nur leicht anämischen Kaninchen, deren Blutbefund sich während längeren Aufenthaltes im Institute nicht wesentlich verändert, jedenfalls nicht verbessert hatte, wirkte Chlorophyll in Form von reinem Phaeophytin auf die Steigerung des Hämoglobingehaltes und der Erythrocytenzahl besser, als Fe; den besten Erfolg hatte auch hier eine Kombination beider. (Biochem. Ztschr. **98**. 284—93. 31/10. [1/8.] 1919. Bern, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Frieda Baumm, *Unsere Erfahrungen mit Nirvanol.* Nirvanol ist das γ,γ-Phenyläthylhydantoin; es wurde in Mengen von 0,3—1 g seiner Geschmacklosigkeit wegen gegenüber anderen Schlafmitteln gern genommen und erwies sich als ein unschädliches, zuverlässiges Schlafmittel. Ein kleiner Teil der Patienten klagte nach 0,5 g am folgenden Morgen über Müdigkeitsgefühl, Abgeschlagenheit, Druck auf den Kopf, „Nirvanolkater“. Irgend ein schädlicher Einfluß auf Herz oder Gefäße, Nieren oder Reflexe wurde nicht beobachtet, ebensowenig bei der angewandten Dosierung Fieber oder Exantheme. (Therap. Monatsh. **33**. 385—86. Oktober 1919. Königsberg, Mediz. Univ.-Klinik.) ARON.

W. Böttcher, *Über die Verwendung des Orthoforms in der Psychiatrie.* Empfehlung von Orthoform zur Bekämpfung des Juckreizes. Wo das Orthoform nicht vertragen wird, kann man das weniger reizende, ihm verwandte *Propaesin* (p-Amidobenzoesäurepropylester) benutzen. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1084. 17/11. 1919.) BORINSKI.

Friedemann, *Salicylnebenwirkungen.* Bericht über Krankheitserscheinungen, die nach Einnahme von Aspirin (2 Tabletten) aufgetreten waren. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1251. 6/11. 1919. Berlin-Schöneberg.) BORINSKI.

I. Traube, *Die Oberflächenaktivität der Homologen des Hydrochinins und deren Toxine. Beitrag zur Theorie der Desinfektion.* Die Unterss. von ESCHBAUM (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **28**. 397; C. **1919**. II. 389) und eigene, auf weitere Äther des

Hydrocupreins und die zugehörigen Toxine ausgedehnte Verss. des Vfs. zeigen, daß die desinfizierenden Eigenschaften dieser Verbb. gegenüber zahlreichen Bakterien und Kokken ihren Oberflächenaktivitäten parallel gehen. Die betreffenden Mikroorganismen sind meist grampositiv, u. es ergab sich völlige Analogie zwischen der Farbstoffempfindlichkeit der Mikroorganismen gegenüber basischen Farbstoffen (vgl. EISENBERG, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **71**. 420; C. **1914**. I. 172) und der Adsorptionsfähigkeit der oberflächenaktiven Hydrocupreine u. Hydrocupreintoxine. (Biochem. Ztschr. **98**. 197—204. 31/10. [25/7] 1919.) SPIEGEL.

A. Heffter, *Vergiftungen durch Skopoliawurzel (Tollrübe) in Litauen.* Beschreibung der Vergiftungserscheinungen einer Abkochung von Tollrübenwurzeln bei vier Personen: Trockenheit im Halse, Schluckbeschwerden, Angst u. vor allem Delirium. Keine Dauerschädigung. Benutzung des Wurzelstückes einer Tollrübe von Fingerlänge u. Fingerdicke, in Milch abgekocht, als Abtreibungsmittel führte in einem anderen Falle zum Tode. Alkaloide, welche die VITALIsche Rk. gaben u. am Auge starke Pupillenerweiterung erzeugten, wurden nachgewiesen. (Therap. Monatsh. **33**. 387—88. Oktober 1919.) ARON.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. Moro, *Die Bedeutung der endogenen Infektion des Dünndarms für das Zustandekommen der Dyspepsie.* Die dyspeptischen Störungen bei Säuglingen sind in ihrer überwiegenden Mehrzahl dem Typus der Gärungsdyspepsie zuzurechnen. Die Gärung kommt entweder dadurch zustande, daß unresorbiertes Kohlenhydrat, vor allem Zucker, in das Bakteriengebiet des Dickdarms gelangt, oder so, daß Darmbakterien den Zucker vor seiner Resorption gewissermaßen entgegenkommen, d. d., daß der normalerweise fast keimfreie Dünndarm bakterienhaltig wird. Zum Auftreten einer Bakterienvegetation im Dünndarm kommt es dann, wenn sich die wenigen seßhaften Keime an Ort u. Stelle lebhaft vermehren, oder wenn Bakterien vom Dickdarm (und Magen) her in den Dünndarm einwandern. Vf. bezeichnet diesen Vorgang als endogene Infektion des Dünndarms. Die Infektion des Dünndarms kann entweder leichterer Art sein und beschränkt sich dann ausschließlich auf den Darminhalt, oder sie ist schwerer und ergreift dann auch die Darmwand. In diesem Fall wird der Darm abnorm durchlässig. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1134—35. 3/10. 1919. Heidelberg, Kinderklinik.) BORINSKI.

J. Mellanby, *Der Einfluß des Nervensystems auf Blutzuckergehalt und Zuckerausscheidung.* Zur Bestätigung einer früher von MELLANBY und BOX (Biochem. Journ. **13** 65; C. **1919**. III. 293) aufgestellten Hypothese untersuchte Vf. den Einfluß des Nervensystems auf die Regulation des Blutzuckers. Der Urin narkotisierter Katzen enthält Dextrose. Der Glykosurie entspricht eine Steigerung des Blutzuckergehaltes bis auf 0,6⁰/₀. Die Hyperglykämie u. Glykosurie wird hervorgerufen durch das Narkoticum und in viel höherem Maße durch den Nervenshock infolge des operativen Eingriffes. Der Urin von Tieren, bei denen das Gehirn, aber nicht das verlängerte Mark durch Verschluß einer Carotis ausgeschaltet ist, enthält Dextrose. Wird das Gehirn u. das verlängerte Mark ausgeschaltet, so ist der Urin frei von Zucker, sobald die anfängliche, durch die Narkose u. den operativen Eingriff verursachte Zuckerausscheidung zurückgegangen ist.

Die beobachteten Tatsachen werden durch folgende Hypothese erklärt: Der Blutzuckergehalt wird durch ein zwischen dem Gehirn und dem Rückenmark gelegenes Zentrum reguliert, das durch zuführende Nerven gereizt, vom Gehirn aus gehemmt wird. Ausschaltung des Gehirns sowohl durch ein Narkoticum wie durch Unterbindung einer Carotis veranlaßt einen Zustand der Übererregbarkeit des Zentrums mit nachfolgender Hyperglykämie und Glykosurie. (Journ. of Physiol. **53**. 1—16. 5/9. 1919. London, St. THOMAS' Hospital, Physiol. Lab.) ARON.

Erich Hoffmann, *Über eine nach innen gerichtete Schutzfunktion der Haut (Esophylaxie) nebst Bemerkungen über die Entstehung der Paralyse.* Die Haut besitzt eine besondere biologische Funktion (Esophylaxie), vermöge deren sie Schutz- u. Heilstoffe zu produzieren vermag, die die inneren Organe u. das Nervensystem im Kampfe gegen Parasiten und deren Gifte unterstützen und vor ihnen behüten. Die Tatsache, daß Tabiker und Paralytiker im Frühstadium ihrer Syphilis häufig nur an geringen Hauterscheinungen gelitten haben, spricht dafür, daß infolge der mangelnden Hautrk. nicht genügende Mengen von immunisierenden Substanzen gebildet worden sind. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1233—36. 6/11. 1919. Bonn, Hautklinik d. Univ.) BORINSKI.

T. R. Parsons, *Die Reaktion und das Kohlensäurebindungsvermögen des Blutes, mathematisch behandelt.* Vf. berechnet den Gesamtgehalt des Blutes an Natrium und dann das Gleichgewicht in einem System, das aus Kohlensäure und einer anderen schwachen Säure (den Eiweißkörpern) einerseits, dem Natrium andererseits besteht. Die CO_2-Dissoziationskurve des Blutes ist identisch mit der des genannten Systems. Eine Unters. der Einw. der O_2-Sättigung auf das CO_2-Bindungsvermögen des Blutes zeigt, daß unter den Eiweißkörpern das Hämoglobin weitaus die wichtigste Rolle spielt. — Die Konz. des „verfügbaren“ Natriums im Blut kann berechnet werden aus den Ergebnissen der Blutaschenanalysen, dem maximalen CO_2-Bindungsvermögen des Blutes und der CO_2-Dissoziationskurve selbst. Der nach allen drei Methoden berechnete Wert ist übereinstimmend von der Größenordnung $4{,}5 \times 10^{-2}$ N. O_2-Sättigung verändert die Konz. des verfügbaren Natriums nicht. Die gesamte gebundene CO_2 im Blute ist in Form von Dicarbonat vorhanden, aber die Eiweißkörper des Blutes geben dem Blut eine Eigenschaft, welche reine Dicarbonatlsgg. nicht besitzen, nämlich die eines wirksamen CO_2-Trägers. (Journ. of Physiol. **53**. 42—58. 5/9. 1919. Cambridge, Physiol. Lab.) ARON.

Wilhelm Stepp, *Über das Vorkommen von Glucuronsäuren im menschlichen Blute.* (Vorläufige Mitteilung.) Der Rest C-Gehalt des mit Phosphorwolframsäure enteiweißten Blutes ist nur zum geringen Teil durch bekannte Verbb. erklärt. Vf. findet, daß wahrscheinlich auch die Glucuronsäure daran beteiligt ist. In den eingeengten enteiweißten Blutproben von Gesunden, Diabetikern und Nephritikern wurde stets eine positive Naphthoresorcinprobe erhalten. Den stärksten Ausfall der Rk. ergeben die Nephritiker im Stadium der Azotämie. Im Blute einiger Diabetiker war die Probe auffallend schwach und deutete auf einen subnormalen Glucuronsäuregehalt. Damit im Einklang steht der nach Abzug des Blutzuckers verbleibende geringe Rest-C des Diabetikerblutes. Zur Ausführung der Naphthoresorcinprobe werden 0,3—0,5 ccm der eingeengten Lsg. mit einigen Körnchen Naphthoresorcin versetzt, die gleiche Menge konz. oder 25%ig. HCl zugefügt und etwa $^1/_2$ Minute gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der gebildete Farbstoff mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ä. wurde dabei blauviolett, während die wss. Fl. eine grüne Fluorescenz zeigte. Neben der N-Probe wurde auch noch die Phloroglucin- und Orcinprobe ausgeführt. Erstere war stets positiv (tief rote Färbung); die Orcinprobe gab einen stark positiven Ausfall, wenn man sie in der von BIAL (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 528; C. **1902**. II. 1004) angegebenen Weise ausführte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 264—68. 1/9. [4/8.] 1919. Gießen, Med. Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

H. Straub und **Klothilde Meier**, *Blutgasanalysen.* III. Mitteilung. *Die Chlorionenpermeabilität menschlicher Erythrocyten.* (II. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **90**. 305; C. **1919**. II. 228.) Bei allmählicher Titration von Blutkörperchensuspensionen mit CO_2 ergab sich, daß die Körperchen zunächst wie eine gegenüber H_2CO_3 schwache Säure wirken, wodurch sie Pufferwrkg. entfalten. Die Wasser-

stoffzahl p_H = 7,00 im Zellinnern wird, wenn NaCl den entscheidenden Bestandteil der Außenflüssigkeit bildet, stets dann überschritten, wenn diese Fl. die Wasserstoffzahl p_H = 6,67 durchläuft. Dieses Ergebnis weist auf eine von der Zus. und der Wasserstoffzahl der Außenfl. abhängige plötzliche Änderung der Membrandurchgängigkeit und auf ein in diesem Augenblick eintretendes Eindringen von Anionen in die Blutkörperchen hin. Vff. erklären die Erscheinung in Analogie mit den früher (l. c.) als kolloidale Entladung des Hämoglobins gedeuteten Vorgängen durch eine plötzliche Änderung des Kolloidzustandes der Plasmahaut unter dem Einflusse der Wasserstoffzahl der Suspensionsfl. und der darin enthaltenen Cl- und Na-Ionen. In welcher Konz. diese in der Außenfl. vorhanden sind, ist für den Ausfall der Rk. gleichgültig, wenn nur ein gewisses Minimum von ihnen da ist u. durch passende Zusätze von Elektrolyten oder Nichtleitern Isotonie hergestellt ist. Hypertonische (0,2-molare) NaCl-Lsg. als Suspensionsfl. ändert die Lage des NaCl-Knicks nicht, bei Verwendung hypotonischer (0,102-molarer) NaCl-Lsg. tritt dieser hingegen wesentlich früher, als bei Verwendung isotonischer Lsgg., auf. — Die Gesetze der hier gefundenen Permeabilitätsänderungen, die sich gerade auf diejenigen Substanzen beziehen, für die die Lipoidtheorie nicht gilt und auch die Traubesche Haftdrucktheorie nicht befriedigt, können eine Ergänzung oder einen Ersatz jener bieten. (Biochem. Ztschr. **98**. 205—27. 31/10. [18/7.] 1919. München, I. mediz. Klinik d. Univ.) Spiegel.

H. Straub und **Klothilde Meier**, *Blutgasanalysen.* IV. Mitteilung. *Der Einfluß der Alkalikationen auf Hämoglobin und Zellmembran.* (III. Mitteilung: vgl. Biochem. Ztschr. **98**. 205; vorst. Ref.) Der Einfluß der Alkalikationen auf die Ladung des Hämoglobins und auf die Ionendurchgängigkeit der Zellmembran äußerst sich darin, daß sie die Wrkg. des H-Ions unterstützen, und zwar in der Reihenfolge Li = Na < K < Rb < Cs. Die Ionendurchgängigkeit der Zellmembran liegt für Li^+ und Na^+ bei p_H = 6,67, für K^+ bei p_H = 6,80, für Rb^+ bei p_H = 6,92, für Cs^+ bei p_H = 7,06. Die Entladung des Hämoglobins erfolgt bei Zusatz von Na^+ u. K^+ bei p_H = 7,00, von Rb^+ bei p_H = 7,22, von Cs^+ bei p_H = 7,34. Das die Entladung begünstigende Prinzip, als „b" bezeichnet, nimmt in seiner Wrkg. auf die Zellmembran in der untersuchten Reihe vom Na ab in geometrischer Progression an Wirksamkeit zu; bzgl. der Wrkg. auf die Hämoglobinentladung besteht dasselbe Gesetz mit der Ausnahme, daß K sich hierbei nicht von Na unterscheidet. Die Wirksamkeit des Prinzips b beginnt bei um so niedrigerer Konz. des Ions, in je wirksamerer Form es in diesem enthalten ist, und erreicht mit steigender Ionenkonz. sehr bald ein Maximum. Oberhalb dieser Konz. ist die Wasserstoffzahl, bei der die Zellmembran durchgängig wird, von der Konzentration des wirksamen Ions unabhängig. — Das NH_4-Ion besitzt in niedrigen Konzentrationen b in noch höherem Maße, als die Alkaliionen; bei geeigneter NH_4^+-Konz. wird die Zellmembran schon bei p_H = 7,48 durchgängig; mit Erhöhung der NH_4^+-Konz. macht sich aber in zunehmendem Grade ein dem ersten antagonistisches Prinzip „a" geltend, das die Durchgängigkeit der Membran erschwert, bis schließlich ein Gleichgewichtszustand beider, anscheinend für die Zellmembran bei p_H = 6,84 liegend, erreicht wird. Bzgl. der Wrkg. von NH_4^+ auf die Ladung des Hämoglobins ergeben sich prinzipiell die gleichen Verhältnisse.

Die Beobachtungen über die Durchgängigkeit der Zellmembran zeigen weitgehende Analogien mit den Erscheinungen der Kolloidfällung unter dem Einfluß der Ionen, deren Adsorption dabei wahrscheinlich eine entscheidende Rolle spielt. Doch dürfte die Adsorptionstheorie zur letzten Erklärung der Erscheinungen, besonders der gesetzmäßigen geometrischen Progression bei der Wirksamkeit von b und der von NH_4^+ gemachten Beobachtungen, nicht ausreichen, vielmehr ein mit der physikalisch-chemischen Konstitution der Materie in Beziehung stehendes

Gesetz zugrunde liegen. (Biochem. Ztschr. **98**. 228—55. 31/10. [18/7.] 1919. München, I. Med. Klinik d. Univ.) Spiegel.

L. Launoy, *Über die antagonistische Wirkung des Blutserums einiger Säugetiere auf die Mikrobenproteasen.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur **33**. 1; C. r. de soc. biologie **82**. 57. 263. 578; C. **1919**. II. 548. III. 170. 584.) Es besteht ein beträchtlicher Unterschied in der Proteolyse von Gelatine, je nachdem Blutserum mit Trypsin oder Blutserum mit Bakterienprotease einwirkt. Im ersten Falle kann die Proteolyse bei Ggw. von genug Serum O oder beinahe O werden, im zweiten geht sie stets vor sich. Die Sera von Mensch, Pferd, Kaninchen, Meerschweinchen besitzen also gegenüber Bakterienproteasen nicht das gleiche Hemmungsvermögen wie gegenüber dem Trypsin des Säugetierpankreas. Ihre Wrkg. auf die Proteasen von B. pyocyaneus, Micrococcus prodigiosus, M. proteus, Vibrio cholerae charakterisiert sich lediglich als Verminderung der Wrkg. Dabei wirkt Pferdeserum am stärksten, dann folgt dasjenige des Menschen und das des Kaninchens. Unterhalb einer gewissen Menge Serum verschwindet die Hemmungswrkg. und macht sie sogar einer begünstigenden Platz. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 657—77. Oktober. [15/7.] 1919.) Spiegel.

A. Marie, *Über die Art der Wirkung des Adrenalins auf die Bakterientoxine.* (Veröffentlicht gelegentlich des Jubiläums von E. Metschnikoff. Vgl. auch C. r. soc. de biologie **82**. 581; C. **1919**. III. 401.) Während Adrenalin Toxine neutralisiert, die zur B. von Antitoxinen Anlaß geben, ist es gegenüber Alkaloiden, die diese Fähigkeit nicht besitzen, ohne Wrkg. Der Umstand, daß die Wirksamkeit des Toxin-Adrenalingemisches gegenüber den einzelnen Tierarten recht verschieden ist, erschwert eine Erklärung der Art, wie das Adrenalin auf die Toxine wirkt, ohne Zuhilfenahme von Antikörpern. Dazu kommt das verschiedene Verhalten, je nachdem man ein Gemisch von Toxin u. Adrenalin oder beide Substanzen getrennt injiziert (vgl. Ann. Inst. Pasteur **32**. 97; C. **1918**. II. 646). Im zweiten Falle kann Verschwinden des Toxins aus dem Blute auch noch beobachtet werden, wenn es erst zu einer Zeit injiziert wurde, zu der von dem früher injizierten Adrenalin sicher keine Spur mehr vorhanden war. Man kommt dadurch zu der Hypothese, daß eine Neutralisation des Toxins wohl durch in der Nähe der symphathischen Nervenendigungen fixiertes Adrenalin erfolgen kann, aber auch nach dessen Verschwinden durch einen Antikörper des Blutserums.

Wie früher gezeigt wurde, läßt die Mischung von Tetanustoxin mit Adrenalin die Antigeneigenschaften des ersten unverändert. Es zeigte sich nun ferner, daß das aus solchem Gemisch durch Dialyse entfernte Adrenalin selbst sich mit Antigeneigenschaften beladet, während das Toxin für sich nicht dialysierbar ist. Dieses dialysierte Tetanusantigen, das keine tetanisierende Wrkg. hat, bewirkt sehr schnelles Auftreten von spezifischem Antitoxin im Organismus. Auch Adrenalin oder wss. Extrakt der Nebennieren bewirkt, intravenös injiziert, nicht auf anderen Wegen, daß das Blutserum der Kaninchen schwaches, aber deutliches antitetanisches Vermögen zeigt. Gehirnsubstanz, die sonst völlig ohne antitoxisches Vermögen gegenüber Tetanustoxin ist, zeigt solches nach Einführung von Adrenalin in das Zellgewebe oder direkt in das Gehirn. Man kann diese Wrkgg. des Adrenalins so deuten, daß Substanzen oxydiert werden, die in n. Zustande sich der Fixierung durch die Lipoid-Eiweißkomplexe, die die n. Antikörper vorstellen, widersetzen. In diesem Sinne könnte Adrenalin aktivierend auf die n. Antikörper wirken. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 645—56. Okt. 1919.) Spiegel.

Schluß der Redaktion: den 29. Dezember 1919.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 4. 28. Januar.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Heller, *Bemerkungen zur Biographie Chr. Fr. Schönbeins.* Die im Jahre 1828 von A. D. M. erschienene Übersetzung des Buches: The Confessions of an English Opium- eater ist von A. DE MUSSET und nicht identisch mit der von SCHÖNBEIN besorgten Übersetzung, die verloren gegangen ist. (Mitteil. Gesch. d. Med. u. Naturw. 18. 194—95. Blankenese; Sep. v. Vf.) STEINHORST.

M. Guia, *Die Entwicklung des Atomismus. I.* Es handelt sich um eine historische Darst. der Entw. des Atomismus, zunächst im Altertum und im Mittelalter. Nachdem Vf. Andeutungen für den Atomismus aus der älteren indischen Literatur angegeben hat, wendet er sich zu den Griechen. Es ist dabei stets zwischen der Lehre von den Elementen und dem Atomismus zu unterscheiden, da diese beiden heute eng miteinander verbundenen Begriffe in der historischen Entw. durchaus nicht notwendig miteinander verbunden erscheinen. Als Vertreter der Lehre von den Elementen treten in Griechenland ANAXAGORAS u. EMPEDOKLES auf, während das atomistische System von LEUKIPP u. DEMOKRIT entwickelt worden ist. Ihnen schließen sich EPIKUR u. LUKREZ an. Die Stellung von PLATON u. ARISTOTELES zu beiden Problemen wird auseinandergesetzt. Im Mittelalter findet der Atomismus seine Hauptstätte im arabischen Kulturgebiet, wo er für uns im Zusammenhang mit der Pflege der Chemie bei den Arabern von Interesse ist. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 1—42. 15/9. 1919. Sassari, Univ.) BYK.

A. Landé, *Dynamik der räumlichen Atomstruktur.* (2. u. 3. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 2; C. **1919**. I. 785.) Nachdem Vf. früher die Bewegungsgleichungen von vier, bezw. acht Elektronen aufgestellt hatte, deren Bahnengesamtheit die Symmetrie der 24 gleichwertigen Punkte auf dem regulären Tetraeder, bezw. 48 gleichwertigen Punkte auf dem Würfel zeigt, berechnet er nun solche Bahnen für spezielle Fälle explicite, nämlich für acht Elektronen im Würfelverband u. vier Elektronen im Tetraederverband. Während die Bahnen für acht Elektronen viel weniger stabil als die eines ebenen Ringes sind, liegt es bei vier Elektronen umgekehrt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 644—62. 653—62. 30/10. [26/8.; 12/9.] 1919.) BYK.

J.-A. Wilson, *Die Absorption.* Man kennt eine positive und eine negative Absorption. Diese hat man als eine positive Absorption des Lösungsmittels angesehen. Das ist jedoch nicht nötig bei Solen ionisierbarer Kolloide, bei denen die zugefügten Elektrolyte chemisch nicht mit den Kolloiden reagieren können. Wenn eine Substanz kolloidal in einer Lsg. eines binären Elektrolyten verteilt ist, und eine elektrische Ladung nur durch Vereinigung gleichgeladener Ionen erhält, so haben wir den Fall einer positiven Absorption. Der Überschuß der Konz. der Ionen des Niederschlages an Oberfläche über ihre Konz. in dem Gemisch kann als gleich mit e betrachtet werden: Wenn man Z die Konz. der mit dem Kolloid vereinigten Ionen nennt, ist der Totalüberschuß $Z + e$. Es ist wahrscheinlich, daß der Teil des absorbierten Elektrolyts, a, durch den scheinbaren Überschuß an Konz. dieses Elektrolyten auf der Oberfläche des Kolloids dargestellt werden kann; in Rücksicht auf die Konz. in der Dispersion hat man in einem solchen Falle $a = (Z + e) : 2$.

Wenn wir nun ein ionisierendes Kolloid betrachten, das in einer Lsg. eines binären Elektrolyten gelöst ist, welcher chemisch nicht reagiert, könnte der absorbierte Teil des Elektrolyten durch die Gleichung $a' = (e - Z) : 2$ wiedergegeben werden. Dieser Wert a' kann jedoch negativ werden, wenn Z größer als e ist, ferner gleich 0, wenn $Z = e$ ist. Es ist augenscheinlich, daß a immer größer ist als $Z/2$, und a' immer kleiner. In sehr verd. Lsgg., in denen der Wert von Z sich dem von e nähert, wird a' so klein werden, daß es vernachlässigt werden kann. (Caoutchouc et Guttapercha **15**. 9579. 15/8. 1918.) Fonrobert.

E. Goldstein, *Über elektrische Strahlungs- und Leuchterscheinungen an Entladungsanoden.* (2. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **20**. 123; C. **1919**. I. 262.) Vf. prüfte, ob die Zickzackkurve der früheren Mitteilung aus Strahlen besteht, u. brachte zu diesem Zweck in die Lichterscheinung einen festen Körper ein. Es entstand aber kein Schatten, sondern eine neue Lichterscheinung hinter einem als Schattenobjekt benutzten geraden Glasstäbchen von 1—2 mm Dicke. Die neue Lichterscheinung bestand in einem schmalen, dünnen, aber hellen Lichtfaden, der von dem freien Ende des Glasstäbchens ausging u. je nach der magnetischen Feldrichtung entweder direkt zu dem Anodenteil verlief oder von dem Glasstäbchen sich um das freie Ende der Anode herumschwang u. dann bis zur anderen Seite des Stieles sich erstreckte. Es werden noch einige Erscheinungen an den früher beschriebenen Lamellen angegeben. Die Lichtfäden stellen ebenso wie die beobachteten Ellipsen Entladungen zwischen Isolatoren dar. Der Glasstiel der Anode ist nicht ringsum gleichartig geladen, sondern seine eine Seite in der Äquatorialebene ist negativ gegen die gegenüberliegende. Die Kathode der Ellipsen liegt an seiner Anomalseite, die Normalseite des Stiels ist ihre Anode. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 559—71. 30/9. [15/8.] 1919. Berlin Schöneberg, Physikal. Lab. der Univ.-Sternwarte.) Byk.

A. Landé, *Adiabatenmethode zur Quantelung gestörter Elektronensysteme.* (Vgl. P. Ehrenfest, Ann. der Physik [4] **51**. 327.) Wo es sich um kleine Energiestörungen im Atom handelt, ist eine Methode der Quantelung angebracht, welche auf dem sogen. Adiabatensatz von Ehrenfest beruht, der besagt: Die nachträgliche Quantelung des gestörten Elektronensystems kann ersetzt werden durch die ursprüngliche Quantelung der intermediären Bahnen, wenn letztere nach Ausführung der Quantelung in ungestörtem Zustande durch lauter mechanische Gleichgewichtszustände hindurch in gestörte Bahnen umgewandelt werden. Intermediäre Bahnen sind im Anschluß an einen Sprachgebrauch der Astronomie bekannte einfache Bahnen, aus denen die wirklichen als gestörte abgeleitet werden. Als Beispiele für die Methode der Adiabaten betrachtet Vf. eine Anzahl von Elektronenringen, deren Konfiguration durch eine Anzahl Koordinaten, Ringradien (a_k), in der Art abhängt, daß die potentielle Energie der Elektronen des $k$ten Ringes gegeneinander und gegen den Kern nur von einem a_k abhängt. Eventuelle räumliche Neigungen der Bahnen, ebenso wie Verzerrungen der Bahnen seien zwangsläufig durch a_k mitbestimmt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 578—84. 30/9. [11/7.] 1919.) Byk.

A. Landé, *Eine Quantenregel für die räumliche Orientierung von Elektronenringen.* Über die räumliche Orientierung einer elliptischen Elektronenbahn in einem ebenen homogenen Kraftfeld hat Sommerfeld (Ann. der Physik [4] **51**. 31) eine Quantenregel abgeleitet. Vf. behandelt dazu den allgemeinen Fall, daß zwei Elektronen auf zwei verschiedenen Bahnen um einen schweren Kern kreisen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 585—88. 30/9. [11/7.] 1919.) Byk.

Fritz Weigert, *Über einen neuen Effekt der Strahlung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 479; C. **1919**. III. 846.) Das ganze Spektrum läßt sich nur auf Ag-armen Schichten dichroitisch vom Rot bis Grünblau abbilden. Vom langwelligen

Infrarot bis zum Blaugrün war die lichtempfindliche Schicht anisotrop geworden. Durch die Vorbelichtung findet eine Sensibilisation der Platte für langwellige Strahlen statt. Neben dem dichroitischen Effekt ist eine nichtdichroitische Dunkelfärbung über das ganze Spektrum hin vorhanden. Bei der Belichtung von Photochloridschichten ist, wenn die polarisierte Strahlung eine doppeltbrechende Krystallplatte zu passieren hat, die Polarisationsrichtung der größten Helligkeit von der Dicke der doppeltbrechenden Platte abhängig. Am deutlichsten beobachtet man dies bei Einschaltung eines nicht zu flachen Quarzkeils zwischen Erregungsnikol und lichtempfindlicher Platte. Man muß sich vorstellen, daß in der isotropen Schicht eine große Anzahl von Analysatoren in den verschiedensten Richtungen enthalten sind. Als solche werden die in einer bestimmten Ebene kreisenden Elektronen angesehen, u. es ergibt sich experimentell, daß auch in einem solchen elementaren Analysator zwei kohärente Wellenzüge interferieren können. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung von Pinacyanolkollodiumschichten von der Bestrahlungsdauer wurde mit einem Babinetkompensator quantitativ verfolgt. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß bei der Belichtung mit polarisierter Strahlung komplizierte morphologische Veränderungen innerhalb der absorbierenden Teilchen stattfinden, die noch der weiteren experimentellen Unters. bedürfen. Die Verss. erlaubten zunächst nur, die Wrkg. der polarisierten Strahlung mit Hilfe von Analysatoren festzustellen. Der Verlauf der ganzen Erscheinung läßt aber erwarten, daß eine direkt sichtbare Verschiedenheit der Wrkg. dann eintritt, wenn man bei der Belichtung der lichtempfindlichen Schichten einmal die Richtung der Polarisationsebene unverändert läßt, das andere Mal sie nach der halben Belichtungszeit um 90° dreht. Da in diesem Fall in der zweiten Hälfte der Belichtung noch unveränderte, anders gerichtete Teilchen getroffen werden, ist bei derselben auffallenden gesamten Lichtenergie eine stärkere Wrkg. als im ersten Fall zu erwarten. Bei der Bestrahlung von Photochloridgelatineplatten trat der erwartete Effekt in der Tat ein. Hiernach ist man in der Lage, auch alle photochemischen Rkk. in fl. und gasförmigen Systemen der Prüfung zu unterziehen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 615—22. 30/10. [11/9.] 1919.) Byk.

Fritz Weigert, *Über einen neuen Effekt der Strahlung.* (III. Mitteilung.) (Vgl. vorst. Ref.) Vf. diskutiert eine Reihe von Möglichkeiten für die Deutung des Effekts. Chemisch läßt er sich nicht deuten, wie eine eingehende Diskussion zeigt. Auch die bekannten Elektronenvorgänge reichen zur Deutung nicht aus. Es muß also eine mechanische Ursache angenommen werden. Dabei kann es sich entweder um eine Drehung der Teilchen in eine bestimmte Richtung handeln oder um Verschiebungen, welche eine gerichtete Deformation vorher isotroper Komplexe zur Folge haben. Es bleibt schließlich zur Deutung aller Beobachtungen nur eine Verschiebung benachbarter Teilchen in einer Richtung übrig, welche senkrecht zur Ebene des elektrischen Vektors der polarisierten Strahlung steht. Die Teilung des absorbierten Energiequantums in einen photochemisch oder photoelektrisch wirksamen Anteil und einen am besten als photokinetisch bezeichneten Anteil enthält bei sinngemäßer Diskussion die quantitative Deutung aller realen photochemischen Prozesse bei ihrer Abweichung vom Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetz. Dauernde photokinetische Veränderungen sind an einen gleichzeitigen photochemischen Prozeß gebunden, dessen quantitativer Umsatz immer kleiner ist, als dem Einsteinschen Gesetz entspricht. Experimentelle Grundlagen für eine quantitative Auswertung des photokinetisch umgewandelten Anteils lassen sich wahrscheinlich nur durch Unters. in gasförmigen Systemen gewinnen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 623—31. 30/10. [11/9.] 1919.) Byk.

K. Wilhelm Hausser und **Rudolf Thaller**, *Zur Frage des Polarisationszustandes der Röntgenstrahlung im Brennfleck.* Lilienfeld hat (Ber. K. Sächs.

Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **1917**. 15/1.) eine Lochcameraaufnahme des Brennflecks einer besonderen Ausführungsform der von ihm angegebenen Röntgenröhre beschrieben und ihr unter Vorbehalt die Deutung gegeben, daß im Brennfleck eine polarisierte Röntgenstrahlung besonderer Art auftrete. Indes dürfen, worauf Vff. hinweisen, aus der beschriebenen Erscheinung keinerlei Rückschlüsse auf den Polarisationszustand der Strahlung gezogen werden. Das Bild erscheint vielmehr als eine rein geometrische Konsequenz der Versuchsanordnung. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 603—5. 30/9. [22/8.] 1919. Physikal. Lab. der M-Abteilung des Wernerwerkes von Siemens & Halscke.) Byk.

W. Lenz, *Zur Theorie der Bandenspektren.* Vf. teilt einige Betrachtungen hierzu in abgekürzter Form mit, die er später ausführlich veröffentlichen will. Eine Theorie der Bandenspektren besteht insofern, als sowohl die ultraroten aus äquidistanten Linien bestehenden Rotationsspektren, als auch die Deslandressche Bandenformel durch den Einfluß der Molekülrotation erklärt werden können. Einige dabei auftretende Schwierigkeiten versucht Vf. durch Berücksichtigung des Auswahlprinzips zu beseitigen. Von einer vollständigen Theorie der Bandenspektren darf man ebenso weitgehende Aufschlüsse über die Theorie der Moleküle erwarten, wie aus den Linienspektren für den Bau der Atome. Es kommt dabei wegen der genauen Kenntnis der sogenannten Cyanbanden in erster Linie der Stickstoff in Betracht. Die Theorie verlangt hier in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß das Moment um die Figurenachse verschwinden soll. Auch für die Dimensionen des N_2-Moleküls ergeben sich durchaus mit den gastheoretischen Daten verträgliche Werte, der Kernabstand berechnet sich zu $1.25 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Viellinienspektra von He u. H_2 lassen sich im wesentlichen auf Grund der Theorie verstehen, unter der Annahme, daß die Moleküle die Träger der Emission sind. Der anomale Polarisationseffekt bei den Bandenlinien im longitudinalen Zeeman-Effekt wird theoretisch gedeutet. Als Auffassung für den Bau der Moleküle ergibt sich allgemein, daß im Normalzustand kein Moment um die Figurenachse existiert. Die Molekülbildung ist im Verhältnis zu dem Tempo des Ablaufs der Elektronenbewegung im Atom ein langsamer Prozeß. Dann wird es näherungsweise berechtigt sein, die Molekülbildung als einen adiabatischen Prozeß aufzufassen. Die Struktur der Atome wird beim Zusammentritt zu Molekülen zwar modifiziert, aber nicht zerstört. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 632—43. 30/10. [September] 1919. München. Inst. f. Theoretische Physik.) Byk.

Rudolf Mewes, *Prüfung des Gesetzes von Mewes über die Änderung des Raumes der Gase bei Temperaturänderung.* In Erweiterung einer früheren Abhandlung mit gleicher Überschrift (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 13—15. 29—30; C. **1919**. III. 149) zeigt Vf., daß die aus den bisherigen Verss. zu folgernden Fehlerquellen zum Teil durch das Vorhandensein von Verunreinigungen infolge Verflüssigung zu erklären sind. (Ztschr. f. Sauerst. u. Stickst.-Ind. **11**. 73—75. Okt. 1919. Berlin.) Splittgerber.

Nil Ratan Dhar, *Katalyse VI. Temperaturkoeffizienten heterogener Reaktionen.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [9] **11**. 130; C. **1919**. III. 629.) Da nach der Diffusionstheorie aus dem Verlauf von Rkk., die sich nur an der Grenzfläche zweier Phasen abspielen, nicht auf ihre Ordnung geschlossen werden kann, lassen sich hier Beziehungen zwischen der Ordnung und dem Temperaturkoeffizienten der Rk. nicht aufstellen. Eine Zusammenstellung der in der Literatur vorhandenen Daten über unkatalysierte heterogene Rkk. zeigt, daß für viele Fälle im Einklang mit der Annahme der Diffusionstheorie der Temperaturkoeffizient für eine Temperaturerhöhung von 10° ca. 1,3 ist; in abweichenden Fällen ist der Reaktionsverlauf wahrscheinlich nicht allein durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Bei Rkk. in Ggw. fester Katalysatoren ist mit Ausnahme von Blutkohle der Koeffizient 1,3, während

er in Ggw. von kolloidalen Metallen und von Enzymen wie bei homogenen Rkk. ca. 2 ist. Die zu hohen Koeffizienten im letzten Fall könnten durch die Annahme erklärt werden, daß die BROWNsche Bewegung als äußerst wirksamer Rührer die Diffusionsschicht im Augenblick der Entstehung vernichtet und lediglich der Koeffizient einer in der adsorbierten Schicht verlaufenden homogenen Rk. gemessen wird. Im Widerspruch damit steht jedoch eine Arbeit von BREDIG und TELETOW (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 583; C. **1906**. II. 1039), die auch bei der Zers. von H_2O_2 durch kolloidales Pt die Dicke der Diffusionsschicht zu 0,05 mm ermittelten; auch lassen sich die hohen Koeffizienten für Blutkohle so nicht erklären. Während daher in einzelnen Fällen die Diffusionsgeschwindigkeit offenbar die Hauptrolle spielt, scheinen in anderen Fällen langsame chemische Rkk. den Verlauf zu beeinflussen. Zweifellos würde eine Unters. derselben Rk. ohne Katalysator, mit homogenem und mit heterogenem Katalysator von Nutzen sein, z. B. Zers. von H_2O_2 in Ggw. von Jodiden, kolloidalen Metallen, MnO_2, Kohle, festen Metallen usw. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1140—45. 22/2. 1919. Paris. Lab. de Chimie Minérale, Sorbonne. London. Imperial College of Science.) RICHTER.

B. Anorganische Chemie.

Noyer, *Schwefelblüte und sublimierter Schwefel.* Diese beiden Bezeichnungen werden für ein Prod. benutzt, das durch Kondensation von Schwefeldämpfen erhalten wird. Die Definition der beiden Bezeichnungen ist bei den verschiedenen Autoren erheblich verschieden. Es fragt sich daher, ob eine Unterscheidung zwischen den beiden Bezeichnungen möglich ist. Auf Grund von Beobachtungen des S bei den üblichen Fabrikationsmethoden kommt Vf. zu dem Schluß, daß das Prod. der S-Dest. je nach den Umständen mehr oder weniger krystallinischen S enthält, und daß man je nach dem Gehalt daran einen Unterschied zwischen Schwefelblüte und sublimiertem Schwefel feststellen kann. Da der krystallinische S in CS_2 l. ist, im Gegensatz zu dem amorphen S, der den Wert der Schwefelblüte bedingt, so stellt Vf. folgende Definition auf:

Die Bezeichnung „*Schwefelblüte*" sollte nur auf Handelsprodukte angewendet werden, die mindestens 33% in CS_2 unl. S im Augenblick der Fabrikation enthalten. Die Bezeichnung „*sublimierter Schwefel*" gebührt allen anderen Sublimationsprodd., mit Ausnahme derer, die nachträglich infolge der Wärme der Vorlagen wieder zusammengeschmolzen sind. Der Gehalt an Schwefelblüte könnte vielleicht so festgelegt werden, daß man das Verhältnis von 33% unl. S für reine Schwefelblüte bestehen läßt und je nach dem Grad der Löslichkeit den Prozentsatz berechnet. (Caoutchouc et Guttapercha **15**. 9661—63. 15/12. 1918.) FONROBERT.

Max Planck, *Die Dissoziationswärme des Wasserstoffs nach dem Bohr-Debyeschen Modell.* Die Frage, ob die von der Quantentheorie geforderten sogenannten statischen Bahnen die einzig möglichen in der Natur sind, oder ob sie sich nur durch besondere Eigenschaften vor den übrigen auszeichnen, gehört zu den wichtigsten Problemen der Quantentheorie. Beide Möglichkeiten ergeben für das BOHR-DEBYEsche Wasserstoffmodell eine verschiedene Dissoziationswärme, so daß der Grad von deren Übereinstimmung mit der Erfahrung zur Entscheidung zwischen den beiden Formen der Quantentheorie mit beitragen kann. Die Dissoziationswärme stellt zwar allgemein den Überschuß der Energie zweier Atome über die Energie des Moleküls dar. Doch ist das Resultat davon abhängig, welche Elektronenbewegungen man im Atom und im Molekül bei sehr tiefen Tempp. voraussetzt. Nimmt man an, daß sowohl in sämtlichen Atomen, wie in sämtlichen Molekülen des Wasserstoffs die Elektronen einquantige Kreisbewegungen ausführen (erste PLANCKsche Quantentheorie), so ergibt sich die daraus berechnete Dissoziationswärme zu 62000 cal., während der wirkliche Wert jedenfalls höher liegt

wahrscheinlich in der Gegend von 100000 cal. Setzt man aber im Sinn der zweiten Theorie voraus, daß sowohl im Atom, wie im Molekül sämtliche Kreisbahnen, welche eine kleinere Energie besitzen, als die einquantige Kreisbahn, in entsprechender Häufigkeit vorkommen, so ergibt sich für die Dissoziationswärme nach der klassischen Mechanik ∞, nach der relativistischen Mechanik 570000 cal., ein Wert, der also sicherlich viel zu groß ist. Mit diesem Mißerfolg ist aber weder für die erste, noch für die zweite Quantentheorie die Unverträglichkeit mit dem benutzten Wasserstoffmodell dargetan. Denn es kommen außer den Kreisbahnen noch die geradlinigen Pendelbahnen in Betracht. Hier zeigt die zweite Quantentheorie insofern einen Vorzug vor der ersten, als nach ihr die Häufigkeit des Vorkommens gewisser Bahnen durch ein bestimmtes Gesetz geregelt wird, während bei der ersten gar kein Anhalt dafür gegeben ist, wieviele Atome oder Moleküle Kreisbahnen, u. wieviele Pendelbahnen ausführen. Während hier nach der zweiten Quantentheorie die Energie des Atoms sich verhältnismäßig leicht berechnen läßt, ist die Durchführung der Rechnung für das Molekül mit Schwierigkeiten verknüpft, die durch ein Annäherungsverf. umgangen werden. Als Resultat ergibt sich für die Dissoziationswärme 140000 cal., also noch immer viel zu hoch. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 914—31. 27/11. [30/10.] 1919.) Byk.

R. J. Strutt, *Eine Studie des Linienspektrums von Natrium bei Erregung durch Fluorescenz.* Die Bedingungen für Resonanzerregung sind beschränkter, als diejenigen für Absorption. Die Natriumlinien sind bedeutend schmaler, wenn die Emission im Vakuum stattfindet, und unter dieser Bedingung der Schmalheit tritt bei Einfall des Natriumlichtes in Natriumdampf die Resonanz auf. Für Resonanzversuche ist die Bunsenflamme eine sehr ungeeignete Quelle wegen der Breite der Linien in ihr. Als viel günstiger erwies sich ein Natriumvakuumbogen in Quarz, der im Prinzip dem Quarz-Hg-Bogen sehr ähnlich war. Die Na-Vakuumbogenlampe hat eine Kathode von geschmolzenem Na mit einer Zuleitung von Cu oder Fe. Die Anode ist ein W-Stab von 5 mm Durchmesser. W wird durch Na nicht angegriffen, während sich mit Fe als Anode eine Legierung bildet, die erheblich unter dem F. des reinen Fe schmilzt. Die Anode ist in der Form so gearbeitet, daß man dabei nach Möglichkeit Metall erspart. Die Lampe soll mit geringer Stromstärke brennen. Das Potentialgefälle innerhalb der Lampe ist recht unregelmäßig und schwankt zwischen 20 u. 50 Volt. Nach 24-stdg. Benutzung empfiehlt es sich, die Lampe mit W. u. A. und dann mit schwacher HF auszuwaschen, um den braunen Überzug auf der Quarzwand zu beseitigen. Die D-Linie überwiegt bei der Emission alle übrigen derartig, daß man kein Farbenfilter anzuwenden braucht. Die Erregung der Resonanz durch die Lampe ist zunächst sehr unregelmäßig, ohne daß sich die Bedingungen scheinbar geändert hätten. Eine Unters. der primären Emission mit dem Stufengitter zeigte eine Linienumkehrung, die sich ebenfalls unregelmäßig änderte. Die Resonanz zerfällt in einen von der Oberfläche des sekundären Na-Gefäßes ausgehenden und einen Volumeffekt. Beide Emissionen unterscheiden sich durch ihre verschiedene Brechbarkeit. Die Breite der Resonanzlinien ist keine sehr genau definierte Größe. Sie wächst mit der Dicke der Schicht, die der einfallende Lichtstrahl passiert. Durch Interferenzuntersuchungen folgt, daß die Linienbreite die geringste ist, die man überhaupt erwarten kann, wenn die Strahlung von einatomigen Na-Molekülen ausgeht. Die thermische Bewegung verbreitert die an sich unendlich schmale Linie, und die gesamte Breite läßt sich durch diesen Effekt erklären. Außer der D-Linie erscheint bei der vom Vf. konstruierten Lampe aus derselben Serie noch die ultraviolette Linie 3303. Bei höherer Temp. läßt sich auch bzgl. dieser Linie Resonanz erzielen. Stellt man die Emissionsröhre in ein starkes Magnetfeld, so wird durch den Zeeman-Effekt die Wellenlänge der erregenden Schwingung verändert, und die Resonanz wird

außerordentlich verschlechtert. Auch die D-Linie kann mit Hilfe der ultravioletten Linie 3303 gemäß dem Stokesschen Gesetz erregen. Verss., mit Hilfe der Ausschaltung einer der Linien des Dubletts 3303 die Erregung auf eine der beiden D-Linien zu beschränken, blieben ohne Erfolg. Polarisation ließ sich in der ultravioletten Resonanzstrahlung nicht nachweisen, trotzdem sie in Übereinstimmung mit früheren Beobachtern deutlich bei der Resonanz der D-Linie zu bemerken war. Zwischen dem Linien- und Bandenspektrum bestehen so enge Beziehungen, daß ein vollständiges Verständnis des Linienspektrums ohne das Bandenspektrum wohl kaum möglich sein wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 272—86. 1/11. [19/6.] 1919. Imperial College South Kensington.) Byk.

G. **Preuner** und L **Pungs**, *Elektrolytisch verkupfertes und verzinktes Eisen im Hochfrequenzfelde.* Es kommt vor, daß Metallteile in Hochfrequenzfelder kommen und Ursache zur Vergrößerung der Dämpfung durch Wirbelströme geben. Es liegt deshalb nahe, Fe-Teile, welche in dieser Beziehung besonders ungünstig sind, durch Platten von Cu abzuschirmen und die Verluste dadurch zu verkleinern. Ein weiterer konstruktiv wesentlich einfacherer Schritt ist, daß man das Fe mit elektrolytischen Ndd. aus Cu oder Zn versieht. Es ergibt sich, daß ein Cu-Nd. von 0,03—0,04 mm genügt, um das Fe zum größten Teil abzuschirmen u. die Verluste im wesentlichen auf die im Cu auftretenden zu beschränken. Für Zn-Ndd. muß die Dicke etwa 0,1 mm betragen. Gleichzeitig haben sich die Vff. auch bemüht, eine für Dämpfungsmessungen von Spulen in der Hochfrequenztechnik selten angewandte Methode, die calorimetrische, zu untersuchen u. für genauere Messungen auszubilden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 594—602. 30/9. [8/8.] 1919. Kiel. Lab. der Versuchsabt. für Nachrichtenmittel der Reichsmarine.) Byk.

A. **Hagenbach** und H. **Schumacher**, *Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung.* (Vgl. Hagenbach u. Frey, Physikal. Ztschr. **18**. 544; C. **1918**. I. 327.) Hagenbach u. Frey haben beobachtet, daß Cd u. Zn bei der elektrodenlosen Ringentladung linienreichere Spektren liefern, als im kondensierten Funken. Vff. haben diese beiden Spektren jetzt genauer untersucht u. ausgemessen. Die Ergebnisse werden im Vergleich mit den Bogen- und Funkenspektren der Elemente mitgeteilt, mit denen sie nicht übereinstimmen. Das Spektrum der elektrodenlosen Ringentladung enthält vielmehr Funken- und Bogenlinien zugleich. Ebenso sind die Intensitäten im Ringspektrum zum Teil durchaus verschieden von denen im Bogen- u. im Funkenspektrum. Dabei findet sich auch eine Anzahl durchaus neuer Linien mit zum Teil recht bedeutenden Intensitäten vor. Die Spektren wurden in drei Teilen aufgenommen, das sichtbare Gebiet von 6500—4000 mit einem stark dispergierenden Prisma mit konstanter Ablenkung, das Ultraviolett mittels drei Quarzprismen, bei einer Stellung zwischen 4100 und 2660, in der zweiten zwischen 2700 u. 2100. Als Entladungsrohr diente ein Quarzkolben von 7 oder ein kleinerer von 5 cm Durchmesser. Das Entladungsrohr stand in Verb. mit einem Gefäß mit P_2O_5, das zur Unterdrückung der Hg-Linien notwendig war, und war an eine rotierende Hg-Gädepumpe angeschlossen. Das Ringspektrum ist linienreicher als das des oszillatorischen Funkens. Die elektrodenlose Ringentladung stellt sich jedenfalls als eine sehr kräftige Erregungsart dar. Als Vergleichsspektrum diente ein Fe-Spektrum, das durch Blendvorrichtung vor dem Spalt des Spektrographen mit der unteren Hälfte des Ringspektrums zur Koinzidenz gebracht wurde. Zn u. Cd mußten im Quarzrohr ziemlich stark erhitzt werden. Als Verunreinigungen traten bei Cd auf Zn Hg, Pb, Ag, Luft (N_2), Fe. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 129—42. November [19/7.] 1919. Basel.) Byk.

A. **Hagenbach** und H. **Schumacher**, *Das Zinkbandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Zn tritt neben dem Linien-

spektrum auch ein Bandenspektrum auf. Die Autoren geben die von ihnen gemessenen Banden, verglichen mit den vorliegenden Daten anderer Autoren. Neben jeder Linie ist die geschätzte Intensität angegeben. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 142—48. November [19/7.] 1919. Basel.) Byk.

H. Schumacher, *Messungen im Bogenspektrum des Eisens nach dem internationalen System unterhalb λ 2373.* (Vgl. Hagenbach u. Schumacher, vorst. Reff.) Als Vergleichsspektrum für die elektrodenlose Ringentladung hat Vf. bis herab zu λ 2200 Fe gewählt. Da in diesem Wellenlängenbereich die Fe-Linien nicht hinreichend genau bekannt sind, hat Vf. sie an diejenigen des Cu, Ag u. Ni angeschlossen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 149—57. November 1919.) Byk.

Léon Guillet, Jean Durand und Jean Galibourg, *Beitrag zur Untersuchung des Härtens einiger Aluminiumlegierungen.* Es werden die Veränderungen untersucht, welche das *Duralumin* durch Abschrecken erfährt. Wird die Legierung von Tempp., die unter 400° liegen, durch Eintauchen in kaltes W. abgeschreckt, so bleibt die Härte vor u. nach dem Abschrecken unverändert. Beim Abschrecken von Tempp. zwischen 450 und 500° ist die Härte zuerst zwar auch unverändert beginnt dann aber nach 24 Stdn. zu steigen, bis sie nach 48 Stdn. einen erheblich höheren Endwert erreicht hat. Schreckt man das Duralumin jedoch durch Eintauchen in fl. Luft auf sehr tiefe Tempp. ab, so bleibt die Härte wieder unverändert, um beim Erwärmen auf Zimmertemp. dann allmählich den höheren Endwert anzunehmen. Beim Abschrecken wird also zuerst der Gleichgewichtszustand der hohen Ausgangstemp. festgehalten. Bei gewöhnlicher Temp. nimmt das Duralumin dann den Gleichgewichtszustand für diese Temp. allmählich an, während diese Umwandlung bei sehr tiefen Tempp. nicht erfolgt. Zwischen dem Mechanismus des Abschreckens dieser Legierung und des Stahls ist ein großer Parallelismus vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 508—11. 15/9. [25/8.] 1919.) J. Meyer.

Grard, *Thermische Behandlung von Aluminiumlegierungen.* Es wird die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des *Duralumins* von der Behandlung der Legierung untersucht und in Kurvenform und in Tabellen wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 571—74. 29/9. [22/9.] 1919.) J. Meyer.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Liebisch und **H. Rubens**, *Über die Eigenschaften einiger Krystalle im langwelligen ultraroten Spektrum. 2. Mitteilung.* (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 198; C. **1919**. I. 917.) Die Messungen wurden auf weitere 28 Körper ausgedehnt, von denen einige amorph sind, wogegen die übrigen sämtlichen Krystallsystemen mit Ausnahme des triklinen angehören. Die benutzten Untersuchungsmethoden und Instrumente sind im wesentlichen unverändert geblieben. Auf Spektrometermessungen im Gebiet zwischen 20 u. 32 μ wurde verzichtet, statt dessen wurde eine achte Reststrahlenart von der mittleren Wellenlänge 27,3 μ hinzugenommen. Diese wurde erzeugt, indem die Strahlung eines Auerstrumpfes zweimal an parallel zur Achse geschnittenen Kalkspatplatten und zweimal an Flußspatplatten reflektiert u. dann durch eine 3 mm dicke KBr-Platte filtriert wurde. In der Auswahl der Krystalle waren die Autoren durch die Schwierigkeit beschränkt, genügend große Spiegel zu erhalten. Die erste Gruppe der untersuchten Substanzen bildeten einige reguläre Krystalle: *Zinkblende* (eisenhaltig). Das Reflexionsvermögen der Zinkblende für ihre eigenen Reststrahlen (30,9 μ) ergab sich zu 75 %. Es existiert nur ein einziges Gebiet metallischer Reflexion im langwelligen Spektrum. Die genaue Ermittlung der optischen Eigenschaften der Zinkblende ist wichtig, weil das Raumgitter u. die elastischen Konstanten dieses Materials zuverlässig bekannt sind u. es deshalb einen guten Prüf-

stein für die moderne Theorie fester Körper bildet. — *Bleinitrat.* Ein Reflexionsmaximum bei 79 μ. — *Analcim*, $NaAl(SiO_3)_2 \cdot H_2O$. Die Reflexionskurve zeigt keine scharfen Maxima. Die vier untersuchten Alaune: Caesium-Aluminiumalaun, Rubidium-Aluminiumalaun, Rubidium-Chromalaun, Ammonium-Aluminiumalaun ergaben sehr ähnliche Reflexionskurven von sehr wenig ausgeprägtem Typus. In keinem Falle überschreitet das beobachtete Reflexionsvermögen 20%. Die Kurven besitzen in der Nähe von 30 μ ein Minimum, welchem ein schwaches Maximum zwischen 50 u. 60 μ folgt. Die zweite Gruppe der untersuchten Krystalle wird ausschließlich von *Siliciumdioxyd* eingenommen, und zwar wurden untersucht der amorphe *Opal*, $SiO_2 \cdot xH_2O$, u. der krystallisierte *Chalcedon*, SiO_2. Die dritte Gruppe stellen die einachsigen Krystalle dar. — *Turmalin.* Außer dem früher untersuchten Turmalin wurden noch einige andere Turmaline anderer Herkunft und Zus. auf ihr Verhalten im langwelligen Spektrum geprüft. Dabei ergaben sich erhebliche Unterschiede. Bei 22 μ z. B. wird von zwei Turmalinen der außerordentliche, von zwei anderen der ordentliche Strahl stärker reflektiert. — *Beryll, Zirkon.* Der ordentliche Strahl läßt zwei Maxima bei 33 u. 97 μ erkennen. — *Zinnerz*, SnO_2. In dem Spektralgebiet zwischen 20 u. 50 μ zeigt sich starke Doppelbrechung. Bemerkenswert ist der hohe Wert des Reflexionsvermögens, welcher in beiden Schwingungsrichtungen für die langwellige Hg-Dampfstrahlung beobachtet wird. — *Vesuvian*, $Ca_6Al_2(AlOH)(SiO_4)_5$. In den Reflexionskurven dieses Minerals sind seiner komplizierten Zus. entsprechend ähnlich wie beim Turmalin nur geringe Hebungen und Senkungen erkennbar. — *Natronsalpeter*, *Eisenspat*, *Zinkspat*, *Natrium-Trikaliumsulfat*, $NaK_3(SO_4)_2$, und *Kalium-Lithiumsulfat*, $KLiSO_4$. Die vierte Gruppe bilden die rhombischen Krystalle. — *Topas*, *Witherit.* Die Kurven beziehen sich auf polarisierte Strahlung parallel und senkrecht zur Faserrichtung. Beide zeigen je ein stark ausgeprägtes Maximum bei $46^1/_2$, bezw. 56 μ. Ebenso wie bei Zinkspat ist auch bei Witherit die Möglichkeit vorhanden, daß die Faserstruktur als solche nach Art eines Hertzschen Gitters eine polarisierende Wrkg. ausübt und den parallel zur Faserrichtung schwingenden Strahl gegen den senkrecht schwingenden bei der Reflexion bevorzugt. Die monoklinen Krystalle bilden die fünfte Gruppe. — *Malachit*, *Adular*, $(K, Na)AlSi_3O_8$; *Spodumen*, $(Li, Na)Al(SiO_3)_2$. Da auf die Prüfung des Zusammenhanges zwischen den auf optischem und elektrischem Wege bestimmten DEE. besonderer Wert gelegt wurde, haben Vff. auch diesmal die Durchlässigkeit der untersuchten Krystalle für das äußerste Ende des langwelligen ultraroten Spektrums gemessen. Es zeigt sich wiederum, daß für die langwellige Hg-Dampfstrahlung die Durchlässigkeit aller untersuchten Krystalle in sämtlichen der Prüfung zugänglichen Schwingungsrichtungen so erheblich ist, daß die Vernachlässigung des Extinktionskoeffizienten bei der Berechnung der optischen DEE. wahrscheinlich nur geringe Fehler verursacht. Die Prüfung der Maxwellschen Beziehung zwischen Reflexionsvermögen und DE. kann auf doppelte Weise erfolgen; einmal, indem man das Reflexionsvermögen für die langwellige Hg-Dampfstrahlung mit dem nach Fresnels Formel berechneten Reflexionsvermögen für unendlich lange Wellen in Beziehung setzt; das andere Mal, indem man die optisch bestimmte DE. für sehr lange Wellen der auf elektrischem Wege für unendlich lange Wellen ermittelten gegenüberstellt. Leider sind von den 44 DEE. der untersuchten Körper nur die Hälfte bekannt, so daß die Prüfung der Maxwellschen Beziehung nur in beschränktem Umfange vorgenommen werden kann. Im ganzen ist die Übereinstimmung eine sehr befriedigende. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 876—900. 27/11. 1919.) Byk.

M. Born und **O. Stern**, *Über die Oberflächenenergie der Krystalle und ihren Einfluß auf die Krystallgestalt.* Man hat nach der Molekulartheorie der Capillarität von Laplace aus der beobachteten Größe der Capillaritätskonstanten Schlüsse auf

die Größenordnung der Kohäsionskräfte gezogen. Der umgekehrte Weg ist bisher noch nicht beschritten worden, weil unsere Kenntnisse von der Natur der Atome und Moleküle und der zwischen ihnen wirkenden Kräfte zu mangelhaft waren. Da aber das Wesen der Kohäsionskräfte und ihr elektrischer Ursprung inzwischen weitgehend aufgeklärt worden ist (Born und Landé, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **20**. 210; C. **1919**. I. 784) kann man jetzt diesen Vers. allerdings nicht für Fll., wohl aber für Krystalle machen, bei denen indes auch den Capillaritätseigenschaften der Fll. analoge Erscheinungen auftreten. Die Oberflächenspannung der Krystalle verändert deren Dampfspannung und Löslichkeit; dieser Einfluß ermöglicht eine absol. Messung ihrer Größe. Zweitens ist sie bezeichnend für die Gestalt eines Krystalles, wenn dieser sich aus dem Dampfe oder dem Lösungsmittel ausscheidet. Die Berechnung der Capillaritätskonstanten für verschiedene Krystallflächen erlaubt Schlüsse auf die Gestalten, in denen die Krystallindividuen sich ausscheiden; es zeigen sich hier die Grundzüge einer quantitativen Theorie des Grundproblems der beschreibenden Krystallographie. Vff. beschränken sich auf die Klasse der regulären Alkalihalogenide, deren Struktur mit der bekannten des Steinsalzes übereinstimmt. Hier ergibt sich für die potentielle Energie irgend zweier im Abstande r befindlicher Ionen ein Ansatz der Form: $\varphi = \pm e^2 r^{-1} + b r^{-n}$, wobei e die Ionenladung bedeutet. Auf Grund dieses Ansatzes läßt sich die Energie jeder Ionenkonfiguration auf sich selbst oder auf andere berechnen. Um daraus die Oberflächenenergie einer Krystallfläche zu finden, wird die Capillaritätskonstante für eine einzelne Krystallfläche definiert und für die Würfelfläche (100) berechnet. Ein unmittelbarer Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten ist nicht ausführbar, da sich die Berechnungen auf den absoluten Nullpunkt beziehen, die Messungen aber nur mit Hilfe des Dampfdruckes, d. h. bei höheren Temperaturen ausgeführt werden können. Als Beispiel der Berechnung für eine andere wie die Würfelfläche wird die durch eine Würfelkante um eine Diagonale der Würfelfläche gehende Ebene (011) gewählt, die gleich viele positive und negative Ionen enthält. Bei einem Krystallpolyeder kommt nicht nur den Flächen, sondern auch den Kanten und Ecken eine spezifische Energie zu, die in bestimmter Weise von den Vff. definiert wird. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 901—14. 27/11. [13/11.] 1919.) Byk.

Gerke, *Braunkohlenvorkommen und Braunkohlenindustrie im künftigen Polen.* Die Ausführungen erstrecken sich auf die Bodenschätze Kongreßpolens und Galiziens. In Polen unterscheidet man den Westpolnischen Braunkohlenbezirk (Wloclawek-Plock) und den von Konin; in Polnisch-Galizien den subkarpathischen Bezirk und die Podolische Kohlenablagerung. Ersterer zerfällt wieder in den westgalizischen Braunkohlenbezirk (Tarnow-Neu Sandez), den Bezirk von Przemysl und den südgalizischen Braunkohlenbezirk (Stanislaw, Czortkow, Kolomca); die podolische Ablagerung wird geteilt in den mittelgalizischen (Rawaruska-Zolkiew) und ostgalizischen Braunkohlenbezirk (Zloczow). — Die Braunkohlenvorkommen Kongreßpolens gehören fast alle dem Tertiär an, nur die von Szklary im Olkuszer Bezirke ist dem Jura zuzurechnen. Die Kohle hat faserige und erdige Struktur, ist oft so weich wie Torf. Die Braunkohle des subkarpathischen Bezirkes ist eine Glanzkohle, die in frischem Zustande in langen, regelmäßigen Stücken bricht und nach längerem Liegen an der Luft zerfällt. Die Flöze der podolischen Ablagerung sind vielfach gestört und unregelmäßig entwickelt. Die mittelgalizische Kohle ist erdig, dunkelbraun und stellenweise dünnschieferig. (Ztschr. des oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins 1919, Heft 1 und 2; Braunkohle **18**. 446—47. 22/11. 1919.) Rosenthal.

William Crookes, *Über die photographischen Spektra der Meteorsteine.* Der Vf. hat das *Spektrum* einer Reihe von *Meteorsteinen* photographisch aufgenommen

und untersucht. Die Einzelheiten des Spektrographen müssen im Original nachgelesen werden. Da für die Theorie der Entstehung der Meteorsteine die Prüfung der eingeschlossenen Gase auf Ggw. der Edelgase wichtig ist, hat der Vf. das Bogenspektrum unter Benutzung der von SODDY (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **78.** 429; C. **1907.** I. 790) angegebenen Verf. der Absorption der reagierenden Gase durch Ca untersucht. Der in Fig. 1 wiedergegebene App. hierzu besteht aus einer einfachen Sprengelpumpe, die leicht ausgewechselt werden kann, der Vakuumröhre *A*, einer Quarzröhre *B*, die das Ca in einem Eisenschiffchen aufnimmt, einer Hartglasröhre *C* zur Aufnahme des gepulverten Meteorsteins, einer Röhre *D* mit P_2O_5 und einem Röhrchen *E* zum Sammeln nicht gebrauchten Gases. Edelgas konnte nicht festgestellt werden, obwohl die Gegenprobe mit Samarskite das ganze Heliumspektrum zeigte. Die einzigen Gase, die nachgewiesen wurden, waren KW-stoffe und in ein oder zwei Fällen H_2S. — Einen Induktionsfunken zwischen zwei Bruchstücken von Meteorsteinen überspringen zu lassen, war unmöglich. Der Vers., das Spektrum in einem Kohlenbogenlicht zu untersuchen u. mit dem Spektrum von Kohlen allein und dem mit Eisen zu vergleichen, scheiterte an den Verunreinigungen der Kohlen. Schließlich wurden die feingepulverten Proben mit dem gleichen Gewicht reinen Silbers gemischt, bei 250 Atm. gepreßt, zur Rotglut erhitzt und aus den Preßstücken Elektroden gebildet. Der Vf. hat, anstatt die Wellenlängen zu messen, die Spektra mit den Spektren der vermuteten Elemente in den Photogrammen verglichen. Das beseitigt die Unsicherheit durch die Unregelmäßigkeit der Best. von Wellenlängen durch verschiedene Beobachter. Bei konstantem Strom hängt die Zahl der registrierten Linien in weitem Maße von der Dauer der Exposition und der Empfindlichkeit der Platte ab. Im allgemeinen ist bei allen Meteorsteinen das Verhältnis von Ni zu Fe konstant; bei allen Proben bilden eine Nickel- u. eine Eisenlinie ein geschlossenes Paar von relativ derselben Intensität. Nur bei dreien ist die Ni-Linie sehr schwach. Die Chromlinien treten mit besonderer Intensität hervor. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß man in einem elektrischen Bogen die Ggw. von Cr entdecken kann zwischen Elektroden, die nur 5 Tle. Cr auf 10000 enthalten. Die Menge von Cr in den Meteorsteinen kann auf 0,1—0,6% geschätzt werden. Die Verss. mit Ni ergaben, daß bei 0,04% Ni die Linie 3619'391 eben noch sichtbar ist. Die Zus. der untersuchten Meteorsteine ist sehr ähnlich u. besteht nur aus 10 Elementen, von denen 4 — Fe, Cr, Mg u. Ni — in größerer Menge vorkommen. Aus der ermittelten Zus. zieht der Vf. einige Schlußfolgerungen über den Ursprung der Meteorsteine. (Philosophical Transactions of the Royal Society. A **207.** 411; Chem. News **119.** 45–47. 25/7. 53—55. 1/8. 61 bis 62. 8/8. 1919. [2/11. 1916.*].) JUNG.

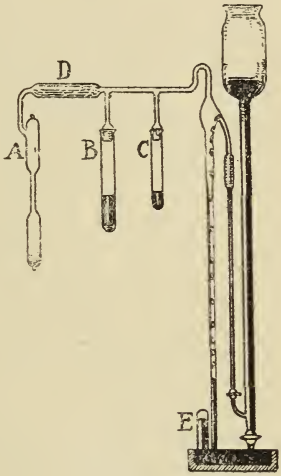


Fig. 1.

D. Organische Chemie.

Orville A. Dafert, *Über die Einwirkung von Acetylen auf Arsenchlorid.* Vf. hat das Verhalten von $AsCl_3$ zu C_2H_2 in Ggw. und Abwesenheit von $AlCl_3$, sowie den Einfluß der Temp. auf den Verlauf der Rk. studiert. — Für die *Darst. des Arsentrichlorids* (Kp. 133°) aus As_2O_3 u. HCl-Gas wird ein einfacher App. angegeben; die *Darst. des Aluminiumchlorids* nach GATTERMANN wird durch elektrische Hei-

zung des Reaktionsrohrs und — zur Vermeidung von Verstopfungen — Ersatz der Kondensationsflasche durch eine Vorrichtung aus Blech verbessert. — Acetylen reagiert mit $AsCl_3$ in der Kälte selbst bei mehrtägiger Einw. nicht merklich; es entstehen Spuren eines amorphen, roten Nd. Bei der Siedetemp. des $AsCl_3$ entstehen in sehr geringer Menge mindestens 2 amorphe, dunkel gefärbte, mittels A. oder Chlf. trennbare Körper. Dagegen führt die Rk. in Ggw. von $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. zur B. von *Diacetylenarsentrichlorid*, $AsCl_3 \cdot 2C_2H_2$. Zur Darst. desselben sättigt man ein Gemisch von 3 Gewichtsteilen $AsCl_3$ und 1 Tl. $AlCl_3$ mit C_2H_2 (50 Stdn.), gießt den entstandenen zähen Sirup in k. W., extrahiert mit Ä., mischt den nach Abdest. des Ä. bleibenden Rückstand wiederholt mit W. u. dest. im Vakuum. Die Verb. $AsCl_3 \cdot 2C_2H_2$ ist ein hellgelbliches, bei längerem Stehen im Licht nachdunkelndes Öl, $D.^{15}$ 1,6910, Kp. 108°, Kp. 250° ohne merkliche Zers.; wl. in W., ll. in Ä., Chlf., Bzl. und A. Beim Erwärmen mit NaOH zers. es sich vollständig unter Abspaltung von Acetylen. Die Dämpfe üben starke Reiz-, jedoch keine merkliche Giftwrkg. aus, sind aber stark baktericid; die Fl. selbst erzeugt bei empfindlichen Personen schwer heilende Hautausschläge. — In der Wärme entsteht aus $AsCl_3$ u. C_2H_2 in Ggw. von $AlCl_3$ eine tiefschwarze, gegen Reagenzien sehr widerstandsfähige, aber lichtempfindliche, hochmolekulare, organische Arsenverb., die in ihren Eigenschaften den von Baud aus $AlCl_3$ u. C_2H_2 erhaltenen Al-Verbb. ähnelt. (Monatshefte f. Chemie **40**. 313—23. 30/8. [15/5.*] 1919.) Höhn.

J. Reilly und **W. J. Hickinbottom**, *Die Mechanismus des n.-Butylalkohol- und Acetongärungsprozesses.* Vff. erörtern den Verlauf der Überführung von *Kohlenhydraten* durch Gärung in *n. Butylalkohol* und *Aceton* (vgl. Fernbach u. Strange, Engl. Patent 21073, 1913), wobei außerdem CO_2 u. H_2, sowie in geringen Mengen Säuren u. Äthylalkohol entstehen. Aus 100 g Maische können 7 g Aceton, 16 g n. Butylalkohol, 2 g flüchtige Fettsäuren, 19 l CO_2 und 16 l H_2 (bei 20°) erhalten werden. Eine n. Gärung dauert ungefähr 24—30 Stdn. Die Acidität der Maische nimmt hierbei von einem sehr geringen Anfangswert zu, bis schließlich 10 ccm der Fl. 3,5—4,5 ccm 0,1-n. NaOH Lsg. zur Neutralisation erfordern. Gewöhnlich erreicht die Acidität nach 13—17 Stunden ihr Maximum; dann beginnt die B. von Aceton und n. Butylalkohol. Im Verlauf der Entstehung dieser Prodd. fällt die Acidität allmählich wieder bis auf einen konstanten Wert (entsprechend einem Verbrauch von 1,5—2,5 ccm n. NaOH Lsg. auf 10 ccm Fl.). Die bei der Gärung entstehenden Säuren sind hauptsächlich *Essigsäure* und *Buttersäuren*, sowie eine in geringer Menge gebildete, nicht flüchtige Säure. Die Menge dieser Säuren hängt davon ab, wie weit die Gärung vorgeschritten ist. Während das Verhältnis der Essigsäure zur Buttersäure im Anfang 4—5 Mol. : 1 Mol. ist, wird es mit zunehmender Acidität kleiner und beträgt beim Höchstwert der Acidität etwa 1 Mol.: 1,4 Mol. Im Stadium der B. von Aceton und Butylalkohol nimmt es allmählich zu, und bei Beendigung der Gärung sind in der Maische 4—5 Tle. Essigsäure auf 1 Tl. Buttersäure. In Ggw. von Calciumcarbonat verläuft die Gärung in der Weise, daß fast kein Aceton und Butylalkohol gebildet wird, sondern Essigsäure (1 Mol.) und Buttersäuren (1,8 Mol.) die Hauptprodd. sind. Nimmt man an, daß n. Butylalkohol und Aceton ohne nennenswerte Nebenrkk. aus den entsprechenden Säuren gebildet werden, so müßten erstere Substanzen im Verhältnis von 2 Gewichtsteilen zu 1 Gewichtsteil entstehen. Dies stimmt mit der tatsächlichen Ausbeute überein. Auch andere Beobachtungen stützen die Ansicht, daß Aceton aus der Essigsäure und n. Butylalkohol aus der Buttersäure gebildet wird. (Chem. Trade Journ. **65**. 331. 27/9. 1919.) Bugge.

Julius v. Braun und **Georg Kirschbaum**, *N-Methylvinylanilin.* Als Ausgangsmaterial für die Darst. des *N-Methylvinylanilins*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH : CH_2$ dient das β-Bromäthylmethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, das, wie v. Braun, Heider

und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1637; C. **1918**. I. 81) gezeigt haben, mit Trimethylamin das quartäre *Bromid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$, liefert; aus diesem wird durch Überführung in die Ammoniumbase und nachfolgende Dest. die obige Vinylbase gewonnen. Für die Darst. dieses Amins ist die absolute Reinheit des Ausgangsbromids Vorbedingung. Man darf es aus Bromäthylmethylanilin und Trimethylanilin nicht durch Erwärmen herstellen, sondern muß die Komponenten (1 : 1) in konz., alkoh. Lsg. in der Kälte aufeinander einwirken lassen. Das Bromid scheidet sich aus dieser Lsg. allmählich in kompakten glänzenden Krystallen aus und wird nach 3-tägigem Stehen abfiltriert. Die aus der Mutterlauge sich abscheidenden, etwas klebrigen und bräunlichen Krystalle werden verworfen. Durch Umsetzen des Bromids mit Silberoxyd erhält man eine farblose Lsg., die man erst bei gewöhnlichem Druck, zum Schluß im Vakuum eindunstet. Die *Ammoniumbase*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, hinterbleibt dann als farblose Krystallmasse. Man destilliert diese unter einem Druck von höchstens 25 mm; hierbei geht das *Methylvinylanilin* bei 130—135° über, das mit Ä. aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert wird. Es ist eine wasserhelle Fl., die stechend, an Form- und Acetaldehyd erinnernd riecht. Es siedet unter 16 mm bei 98—99°, geht aber dabei zum Teil in ein nicht destillierbares rotes Polymeres über; die gleiche Erscheinung tritt auch bei der Dest. unter 1 mm ein. $D._4^{17,95}$ 0,9887; l. in Bzl., Ä., PAe. Beim Stehen verdickt die Fl. allmählich — auch bei Ausschluß des Lichtes — unter Gelb- und Rotfärbung. Kochen mit W. oder Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure bewirken B. von Methylanilin u. Entw. eines intensiven Acetaldehydgeruches. Beim Erwärmen mit wss. Alkalien geht die Base unter Entw. des Acetaldehydgeruches und B. von Methylanilin teilweise in ein rotes, amorphes Polymeres über, das mit dem Destillationsrückstand der reinen Base die größte Ähnlichkeit besitzt. Derivate des Methylvinylanilins haben sich bisher in reiner Form nicht gewinnen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2261—65. 13/12. [5/11.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) SCHMIDT.

R. F. Weinland und **Fritz Gaisser**, *Über Molybdänsäure-Brenzcatechinverbindungen.* In den letzten Jahren ist beobachtet worden, daß die Hydroxylgruppen des Brenzcatechins sehr leicht mit gewissen Metallhydroxyden reagieren unter B. von Komplexen, sehr beständigen Säuren, deren Salze sich haben darstellen lassen, wie z. B. beim dreiwertigen Eisen. Die Vff. haben jetzt die Frage untersucht, ob das Brenzcatechin auch mit den Hydroxylgruppen von Metallsäuren zu reagieren vermag. Dies wurde bei der Molybdänsäure bestätigt gefunden. Aus einer wss. Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats erhält man bei Zusatz bestimmter Mengen Brenzcatechin tiefgranatrote Krystalle, die das primäre Ammoniumsalz einer Brenzcatechinmolybdänsäure $\left[O_2Mo{<}{}^{O}_{OC_6H_4O}\right]H, NH_4 + {}^1/_2H_2O$ darstellen. Ein neutrales Ammoniumsalz oder Alkalisalz dieser Säure ließen sich nicht darstellen, dagegen ließen sich mit Pyridin, Chinolin und Tetramethylammoniumhydroxyd andere Salze gewinnen.

Versuchsteil. *Ammoniummonobrenzcatechinmolybdänat*, $[MoO_3(C_6H_4O_2)]H, NH_4 + {}^1/_2H_2O$. Tiefgranatrote, unregelmäßig vier- oder sechsseitige Säulen mit spitzer Pyramide aus W., A. oder Methylalkohol; ll. in W. und Methylalkohol, zwl. in A. Die Krystalle verwittern nicht über Schwefelsäure. Die tiefrote wss. Lsg. wird durch Säuren allmählich unter Hydrolyse entfärbt. — *Ammoniumpyridinmonobrenzcatechinmolybdänat*, $[MoO_3(C_6H_4O_2)]NH_4, HC_5H_5N + {}^1/_2H_2O$. Violettstichig braunrote, zu Halbkugeln gruppierte Nadeln aus A.; ll. in W. und Methylalkohol unter Umwandlung in das Pyridinsalz. — *Pyridinmonobrenzcatechinmolybdänat*, $[MoO_3(C_6H_4O_2)]H, HC_5H_5N + 1{}^1/_2H_2O$. Orangerote Täfelchen oder Nadelbüschel.

F. 60°. — *Ammoniumchinolinmonobrenzcatechinmolybdänat*, $[MnO_3(C_6H_4O_2)]NH_4, HC_9H_7N$. Hellrote, vierseitige, schlecht begrenzte Säulen. Unzers. aus W., A. u. Methylalkohol umkrystallisierbar. — *Tetramethylammoniummonobrenzcatechinmolybdänat*, $[MoO_3(C_6H_4O_2)]H.N(CH_3)_4$. Goldgelbe, vier- oder sechsseitige Blättchen aus W.; ll in W., wl. in Methylalkohol, swl. in A. — *Dipyridinmonobrenzcatechinmolybdänat*, $[MoO_3(C_6H_4O_2)]H\cdot C_5H_5N)_2$. Braungelbe, rechtwinklige Tafeln aus A. oder Methylalkohol. F. 147°. Wird von h. W. teilweise zers. — *Dipyridindibrenzcatechinmolybdänat*, $[MoO_2(C_6H_4O_2)_2](H, C_5H_5N)_2$. Hellrote bis granatrote, sechsseitige Täfelchen. F. 137°. Aus Methylalkohol unverändert umkrystallisierbar; in h. W. oder A. Teilweise Zers. — *Verb.* $[MoO_2(C_6H_4O_2)_2](H, C_5H_5N)_2 + C_6H_4(OH)_2 + 2H_2O$. Dunkelorangerote Nadeln. F. 53° Verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein W. — *Verb.* $2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2](H, C_5H_5N)_2 + C_6H_4(OH)_2$. Vierseitige, schiefwinklige Platten oder vierseitige, rechtwinklige Säulen mit Pyramide. Granatrot im auffallenden, braungelb im durchfallenden Licht. F. 142°. — *Verbindung* $2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2](H, C_5H_5N)_2 + 3C_6H_4(OH)_2 + 4H_2O$. Vierseitige, gerade abgeschnittene, dunkelorangerote Säulen. F. 138°. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch **108**. 231—47. 1/10. [14/5.] 1919. Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Alph. Mailhe, *Neue Darstellungen von Nitrilen durch Katalyse.* In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Darstellungsmethoden von Nitrilen (vgl. Caoutchouc et Guttapercha **14**. 9379) kommt Vf. zu dem Schluß, daß es möglich sein müsse, durch Verwendung eines wasserentziehenden Katalysators aus Estern und Ammoniak zu Nitrilen zu gelangen. Als Katalysator fand er Aluminium und Thoriumoxyd geeignet, wenn sie bei Tempp. von 470—500° Verwendung finden.

I. Direkte Überführung von Säureestern in Nitrile. Das Gemisch der Dämpfe von Säureestern und Ammoniak wird über auf 480—500° erhitztes Aluminiumoxyd oder auf 470—480° erhitztes Thoriumoxyd geleitet. Dabei bilden sich neben W., Wasserstoff, Äthylen und etwas Aldehyd in guter Ausbeute das entsprechende Nitril u. der A des angewandten Esters. Dargestellt wurden nach dieser Methode folgende Nitrile: *Acetonitril* aus Methyl-, Äthyl-, Isoamyl- u. Phenylacetat. *Propionitril* aus Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylpropionat. *Butyronitril* aus Äthyl-, Propyl- u. Isobutylbutyrat. *Isovaleronitril* aus Isoamyl- u. Äthylisovalerat. *Nonylnitril* aus Äthylnonylat. *Capronitril* aus Äthylcaproat. *Benzonitril* aus Methyl-, Äthyl- u. Isopropylbenzoat. *Tolunitrile* aus den entsprechenden Methyl-, Äthyl-, Propyl- usw. -estern der verschiedenen Toluylsäuren. *Phenylacetonitril* aus Äthylphenylacetat und *α*- u. *β-Naphthonitril* aus den entsprechenden Äthylnaphthoaten. — Nebenbei entstehen in geringer Menge auch die entsprechenden Amine. Die Rk. ist jedenfalls ganz allgemein anwendbar, sowohl zur Darst. aliphatischer wie auch aromatischer Nitrile. Sie ist relativ einfach u. geht von leicht zugänglichen, wohldefinierten Körpern aus.

II. Direkte Überführung von Säurechloriden in Nitrile. Leitet man die Dämpfe von Säurechloriden zusammen mit NH_3 über auf 490—500° erhitztes Aluminiumoxyd, so bilden sich glatt die entsprechenden Nitrile. Die B. von Amiden vor der Zers. durch das erhitzte Oxyd muß durch genügend hohe Erhitzung, ein Verstopfen der Ableitungsröhren durch gebildetes NH_4Cl durch eine genügend geräumige Leitung u. Vorlage verhindert werden. Vf. gewinnt so glatt aus Benzoylchlorid *Benzonitril*, aus Isovalerylchlorid *Isovaleronitril*, aus Isobutyryl- und Propionylchlorid *Isobutyl-* und *Propionitril*.

III. Direkte Überführung der Aldehyde in Nitrile. (Vgl. MAILHE und GODON, C. r. d. l'Acad. des sciences **166**. 215; C. **1918**. II 110.) Aldehyde geben mit Ammoniak Verbb., die durch Dehydrogenisation in Nitrile übergehen können. Die Rk. läßt sich verwirklichen durch Überleiten von Aldehyddämpfen mit NH_3 über auf 420—440° erhitztes Thoriumoxyd. Dabei entsteht in reichlicher

Menge Wasserstoff. Isoamylalkohol liefert *Isoamylnitril.* Aus Isobutylaldehyd stellte Vf. *Isobutylnitril*, aus Propyl- und Benzaldehyd *Propyl-* u. *Benzonitril* dar. Diese Rk. stellt eine ganz neue Darstellungsmethode für Nitrile dar. (Caoutchouc et Guttapercha **15**. 9545—50. 15/7. 1918.) FONROBERT.

André Dubosc, *Darstellung der organischen Campholester und daraus des Borneols in Gegenwart von Sulforicinussäure, die als Lösungsmittel für das Camphen oder Pinenhydrochlorid dient.* Die Schwierigkeit der Herst. organischer Campholester besteht zum Teil in der schwachen Löslichkeit der zu veresternden Stoffe in den angewendeten Säuren. Vf. fand nun, daß ein Zusatz von Sulfoverbb., vor allem von Sulforicinussäure, die Lsg. ermöglicht, ohne daß diese selbst in Rk. tritt. Die Trennung der Ester von der Sulforicinussäure und dem Überschuß der esterifizierenden Säure geschieht in bekannter Weise. Der erhaltene organische Campholester kann dann durch Verseifung in den entsprechenden Campheralkohol übergeführt werden. (Caoutchouc et Guttapercha **15**. 9555. 15/7. 1918.) FONROBERT.

A. Wogrinz und **P. Vári**, *Studien über die Zustandsdiagramme binärer Mischungen von Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Dinitrotoluol und Mononitronaphthalin.* Um die zur Ermittlung der Diagramme bestimmten Kurven unter möglichst gleichen äußeren Bedingungen aufzunehmen, ist zunächst eine ganz bestimmte Apparatur nötig, die beschrieben wird; ferner die Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen, über die nähere Angaben gemacht werden. Anschließend folgen die Ergebnisse der einzelnen Versuchsgruppen. Von den Gemischen Pikrinsäure—Dinitrotoluol, Tri- — Dinitrotoluol, Trinitrotoluol—Mononitronaphthalin — mit gegenseitig wechselndem, von 10 zu 10% fortschreitendem Gehalte — wurden je 27—30 Abkühlungskurven unter Best. der verschiedenen Wendepunkte, der Temp. und Länge der Haltepunkte, aufgenommen u. die Erstarrungsdiagramme festgelegt. Die gefundenen Kurven konnten nicht in allen Fällen voll ausgewertet und gedeutet werden. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **14**. 249—51. 1/8. 267—70. 15/8. 1919.) ZAHN.

R. F. Weinland und **Kurt Zimmermann**, *Verbindungen der Molybdänsäure mit aromatischen o-Oxysäuren* (*Salicylsäure und α-Oxynaphthoesäure*). Die Fähigkeit der Salicylsäure, mit Schwermetallen komplexe Anionen zu bilden, ist bekannt. Die Vff. haben jetzt nachgewiesen, daß auch die Molybdänsäure mit der Salicylsäure sehr charakteristische Anionen bildet, bei denen außerdem eine eigentümliche Isomerie auftritt. Von einer *Disalicylatomolybdänsäure* konnten ein anomales Pyridinsalz, ein Chinolinsalz und ein Tetramethylammoniumsalz erhalten werden, die sämtlich gelb sind. Beim Umkrystallisieren des Pyridinsalzes aus verschiedenen Lösungsmitteln entstehen neue, teils noch gelbe, teils fleischrote Verbb. Alkalisalze der Disalicylatomolybdänsäure konnten nicht erhalten werden. Beim Erhitzen von Molybdänaten mit Salicylsäure oder von Salicylaten mit Molybdänsäure färbt sich die Lsg. zwar intensiv gelb, aber eine gelbe Verb. läßt sich nicht abscheiden. Dagegen erhält man braunrote Pulver von geringem Krystallisationsvermögen, die voläufig als Gemische von Mono- und Disalicylatomolybdänatom, bezw. als Monosalicylatomolybdänat angesehen werden. *m-* und *p-Oxybenzoesäure* verbinden sich nicht mit Molybdänsäure, wohl aber *α-Oxynaphthoesäure.* Anscheinend vereinigen sich also nur o-Oxysäuren mit Molybdänsäure. Die Verbb. der α-Oxynaphthoesäure gleichen im allgemeinen denen der Salicylsäure. Die *Disalicylatomolybdänsäure* hat höchstwahrscheinlich die Konstitution I., u. analog sind die gelben Verbb. der *α-Oxynaphthoatomolybdänsäure* konstituiert Das den braunroten Verbb. zugrunde liegende Salz der *Monosalicylatomolybdänsäure* hat dementsprechend die Konstitution II. Die dritte Gruppe von Verbb., die auf 1 Mol. o-Oxysäure 2 Mol. Molybdänsäure enthalten, leitet sich vermutlich von der Formel III. ab. Während die gelben Verbb. dieser Gruppe als Salze dieser Säure aufgefaßt werden können,

leiten sich die fleischroten Verbb. vielleicht von dem Anhydrid IV. dieser Säure ab. Das Pyridin muß dann, da keine sauren Wasserstoffatome mehr vorhanden sind, als ganzes Mol. vermutlich mittels einer Nebenvalenz des Stickstoffatoms an einer der beiden Molybdänatome gebunden sein. Möglicherweise ist aber auch die Isomerie der gelben und der fleischroten Verbb. ganz anders zu erklären.

$$\text{I. } \left[O_2Mo<\begin{matrix}OC_6H_4\cdot COO\\OC_6H_4\cdot COO\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad \text{II. } \left[O_2Mo\begin{matrix}O\\OC_6H_4\cdot COO\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}$$

$$\text{III. } C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\O\cdot(MoO_2)\cdot O\cdot(MoO_2)\cdot OH\end{matrix} \qquad \text{IV. } C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}O\\O\cdot MoO_2\cdot O\cdot MoO_2\end{matrix}$$

Versuchsteil. *Pyridindisalicylatomolybdänat mit* $4H_2O$, $4[O_2Mo(OC_6H_4\cdot COO)_2]H_2, 9C_5H_5N + 4H_2O$. Tiefgelbe, ungleich sechsseitige Tafeln. Läßt sich nicht unzers. umkrystallisieren; l. in w. Säuren und Laugen unter Zers. Verliert im Vakuum über $CaCl_2$ sein W. — *Wasserfreies Pyridindisalicylatomolybdänat*, $4[O_2Mo(OC_6H_4\cdot COO)_2]H_2, 9C_5H_5N$. Sterne von schwefelgelben Täfelchen, läßt sich nicht unzers. umkrystallisieren. Wird von w. Säuren und Laugen zersetzt. — *Chinolindisalicylatomolybdänat*, $[O_2Mo(OC_6H_4\cdot COO)_2]H_2, 3C_9H_7N$. Büschel citronengelber Säulchen oder Täfelchen. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Wird von h. W. zers. — *Tetramethylammoniumdisalicylatomolybdänat*, $7[O_2Mo(OC_6H_4\cdot COO)_2]\cdot[N(CH_3)_4]_2 + C_6H_4(OH)COOH + 16H_2O$. Gelbe Tafeln. Gelb l. in W. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Anomales Pyridindi-α-oxynaphthoatomolybdänat*, $7[O_2Mo(OC_{10}H_6\cdot COO)_2]H_2, 13C_5H_5N + 1C_{10}H_6(OH)COOH$. Gelbe Stäbchen. Wird von Lösungsmitteln verändert. — *Normales Pyridindi-α-oxynaphthoatomolybdänat*, $[O_2Mo(OC_{10}H_6COO)_2](H, C_5H_5N)_2 + 5H_2O$. Gelbe, mkr. Tafeln.

Natriummonosalicylatomolybdänat, $[O_2Mo(O)(OC_6H_4COO)]HNa$(?). Braunrotes Pulver rot durchscheinender mkr. Nadeln. Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelb l. in h. W. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Doppelsalz von Ammoniummono- u. -disalicylatomolybdänat*, $[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2]HNH_4 + [O_2Mo(O)(OC_6H_4COO)]HNH_4 + 1H_2O$. Rotbraunes, anscheinend amorphes Pulver. Gelb l. in h. W. Nicht umkrystallisierbar. — *Doppelsalz von Kaliummono- und -disalicylatomolybdänat*, $[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2]HK + [O_2Mo(O)(OC_6H_4COO)]HK + 1H_2O$. Rotbraunes, amorphes Pulver. Gelb l. in h. W.

Anomale Pyridinverb. der Salicyldimolybdänsäure, $8[C_7H_4O_2(Mo_2O_7)]H_2, 9C_5H_5N$. Fleischrotes Pulver. Mkr. Körnchen. Wird von W. zers. In Säuren gelb l., von Laugen zers. — *Pyridinverb. der Salicyldimolybdänsäure*, $6[C_7H_4O_2(Mo_2O_7)]H_2, 7C_5H_5N + 3CH_3OH$. Gelbe, undeutlich krystallinische Kruste; l. in w. W. unter Veränderung. — *Normale Pyridinverb. der Salicyldimolybdänsäure*, $[C_7H_4O_2(MoO_3)_2]\cdot C_5H_5N, H_2O$. Fleischrotes Pulver. Mkr. Körnchen. — *Pyridinverb. der α-Naphthoedimolybdänsäure*, $[C_{11}H_6O_2(MoO_3)_2]C_5H_5N$. Gelblichgraues, undeutlich krystallinisches Pulver. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 248—66. 1/10. [14/5.] 1919. Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

K. Fries und **G. Schürmann**, *Über 4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure.* (Vgl. FRIES und SCHÜRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2170; nachst. Ref.) Das von GATTERMANN (LIEBIGS Ann. **393**. 163; C. **1913**. I. 416) beschriebene *Di-4-oxy-1-anthrachinonyldisulfid* wird zweckmäßig aus 4-Brom-1-oxyanthrachinon mittels Natriumdisulfid dargestellt. Die Bromierung des 1-Oxyanthrachinons, das von Brom allein bei gewöhnlicher Temp. kaum und auch in sd. Eg. nur in sehr geringem Grade angegriffen wird, gelingt, wenn man dem Bromierungsgemisch Natriumacetat hinzufügt; man erhält so das *4-Brom-1-oxyanthrachinon* in guter Ausbeute. Auch das *2,4-Dibrom-1-oxyanthrachinon* läßt sich auf diese Weise darstellen. Die Umwandlung des Di-4-oxy-1-anthrachinonyldisulfids in die entsprechende Schwefelbromidverb. gelingt nicht; das Brom wirkt nur sehr langsam auf das Disulfid ein,

der Schwefel wird teilweise als Bromschwefel abgespalten. Chlor wirkt energisch auf das Disulfid, ohne daß Chlorschwefel abgespalten wird. Die Rk. bleibt indes nicht bei dem 4-Oxyanthrachinonyl-1-schwefelchlorid stehen, sondern führt infolge weitergehender Oxydation zu dem *4-Oxyanthrachinon-1-sulfochlorid*, $C_{14}H_6O_2(OH)\cdot SO_2Cl$. Die dem Chlorid entsprechende Sulfosäure erhält man aus dem obigen Disulfid in konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel entsteht unter gleichzeitiger Nitrierung die *3-Nitro-4-oxyanthrachinon-1-sulfosäure*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)(OH)\cdot SO_3H$. Das aus 1-Brom-4-methoxyanthrachinon und Natriumdisulfid darstellbare *Di-4-methoxy-1-anthrachinonyldisulfid* reagiert mit Chlor und Brom wie die freie Oxyverb.; gegen dieses ist es sehr beständig, mit jenen gibt es *4-Methoxyanthrachinon-1-sulfochlorid*. Auch das aus 4-Amino-1-chloranthrachinon erhältliche *Di-4-aminoanthrachinonyldisulfid* liefert bei der Chlorierung ein Sulfochlorid; gleichzeitig tritt Chlor in den Kern ein, es entsteht *3-Chlor-4-aminoanthrachinon-1-sulfochlorid*, $C_{14}H_5O_2Cl\cdot(NH_2)\cdot SO_2Cl$. Anders verläuft die Einw. von Brom auf das Diaminodisulfid; das Halogen greift hier im wesentlichen am Schwefel an; man erhält das *4-Amino-1-anthrachinonylschwefelbromid*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot SBr$, in Form seines Hydrobromids. Das Schwefelbromid wird als solches durch sein Verhalten gegen Anilin u. Resorcin charakterisiert. In Natronlauge oder Kalilauge löst sich das Schwefelbromid mit tiefgrüner Farbe; aus diesen Lsgg. lassen sich die Salze der *4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot SOH$, krystallinisch abscheiden. Sie werden als Salze einer Sulfensäure durch folgende Rkk. charakterisiert. Mit Bromwasserstoff in Eg. wird das Schwefelbromid zurückgebildet. Durch den Luftsauerstoff erfolgt Oxydation zur *4-Aminoanthrachinon-1-sulfinsäure*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot SO_2H$. Mit Dimethylsulfat entsteht das *4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfoxyd*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot S(O)\cdot CH_3$, das sich durch Bromwasserstoff in Eg. zu dem von GATTERMANN dargestellten *4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfid*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot S\cdot CH_3$, reduzieren läßt. Die freie Sulfensäure läßt sich aus den Salzen nicht gewinnen. Bei der Hydrolyse der Salze und beim Ansäuern ihrer Lsg. wird ein rotes Prod. erhalten, das sich nach kurzem Stehen nicht mehr in das Salz der Sulfensäure zurückverwandeln läßt u. ein Gemisch von Sulfensäure und Disulfid, dem vielleicht auch Sulfoxyd beigemengt ist, darstellt.

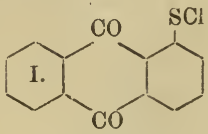
4-Brom-1-oxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2Br\cdot OH$. Aus 1-Oxyanthrachinon u. krystallisiertem Natriumacetat in sd. Eg. mittels Brom in Eg. Orangegelbe Nadeln aus Eg.; F. 197°; zl. in Eg. und Bzl.; weniger l. in A. Gibt ein rotes, in W. wl. Natriumsalz. — *2,4-Dibrom-1-oxyanthrachinon*, $C_{14}H_6O_3Br_2$. Wie die vorhergehende Verb. unter Verwendung der doppelten Menge Brom und Natriumacetat. Orangefarbene Nadeln; F. 235°. — *4,4'-Dioxydi-1-anthrachinonyldisulfid*, $C_{28}H_{14}O_6S_2$. Beim Kochen einer alkoh. Lsg. des 4-Brom-1-oxyanthrachinons mit einer wss. Natriumdisulfidlsg. Rotbraune Prismen aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 300°; swl. in Eg. u. A.; zl. in Nitrobenzol; l. in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — *4-Oxy-1-anthrachinonylmercaptan*, $C_{14}H_8O_3S$. Aus dem Disulfid mit Traubenzucker und Natronlauge in wss.-alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Eg.; färbt sich bei 150° gelb; schm. bei 194°; zl. in Eg. u. Bzl, weniger l. in A. Die Alkalisalze sind blau gefärbt. — *Methylthioäther des Mercaptans*, $C_{15}H_{10}O_3S$ (GATTERMANN, l. c.). Aus dem Mercaptan in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Rote Blättchen aus Eg.; F. 217°; zl. in Eg.; weniger l. in A.; l. in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — *Sulfoxyd des Methylthioäthers*, $C_{15}H_{10}O_4S$. Aus dem Methylthioäther in konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Eg. Orangerote Blättchen aus Eg. + A.; F. 226°; wl. in A. u. Bzl., leichter l. in Eg. u. Chlf. Wird durch Bromwasserstoff in Eg. zum Thioäther reduziert. — *Di-4-oxy-1-anthrachinonylmonosulfid*, $C_{28}H_{14}O_6S$. Beim Kochen von 4-Brom-1-oxyanthrachinon in A. mit Natron-

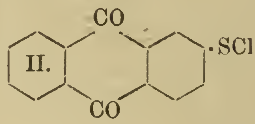
lauge und einer wss. Lsg. von Natriumdisulfid. Rote Nadeln aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 300°; swl. in Bzl. und Eg., wl. in Xylol, leichter l. in Nitrobenzol; l. in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Das Natriumsalz ist swl. — *Sulfoxyd des Sulfids*, $C_{28}H_{14}O_7S$. Aus dem Sulfid in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D. 1,4) in konz. Schwefelsäure. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F. 287°; zl. in Nitrobenzol, wl. in Xylol; swl. in Eg. und A. Wird durch Bromwasserstoff in Eg. zum Sulfid reduziert. — *4-Oxyanthrachinon-1-sulfosäure*, $C_{14}H_8O_6S$. Aus dem Dioxyanthrachinonyldisulfid in konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Gelbbraune Nadeln; färbt sich bei 197° gelb, ist bei 220° geschmolzen. — *NH_4-Salz.* Rotbraune, metallisch glänzende Blättchen; wl. in k. W. — *Na-Salz.* Rotbraune, metallisch glänzende Blättchen; wl. in k. W. — *4-Oxy-3-nitroanthrachinon-1-sulfosäure*, $C_{14}H_7O_8NS$. Aus dem Disulfid in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure. Gelbe Prismen aus Eg.; färbt sich bei 255° schwarz, schm. bei 278°. — *NH_4-Salz.* Gelbe, glänzende Blättchen; wl. in k. W. — $NaC_{14}H_6O_8NS$. Gelbe, glänzende Blättchen; wl. in k. W. — *K-Salz.* Gelbe, glänzende Blättchen, wl. in k. W. — *4-Oxyanthrachinon-1-sulfochlorid*, $C_{14}H_7O_5SCl$. Aus dem Dioxydianthrachinonyldisulfid in Chlf. oder Eg. durch Chlor. Goldglänzende Blättchen aus Chlf.; F. 246°; wl. in Chlf., Eg., Bzl.; weniger l. in Bzn.; l. in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — *Sulfoanilid*, $C_{20}H_{13}O_5NS$. Aus dem Chlorid u. Anilin in Eg. Gelbe, glänzende Nadeln aus Eg., enthält Krystallessigsäure, die beim Waschen mit A. abgegeben wird; F. 199°. — *4-Methoxy-1-bromanthrachinon*, $C_{15}H_9O_3Br$. Beim Kochen des Natriumsalzes des 4-Brom-1-oxyanthrachinons mit Dimethylsulfat. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 195°; zl. in Eg., weniger l. in A. — *Di-4-methoxy-1-anthrachinonyldisulfid*, $C_{30}H_{18}O_6S_2$. Beim Kochen einer Lsg. des Methoxybromanthrachinons mit einer wss. Natriumdisulfidlsg. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F. 285°; zl. in Nitrobenzol und $C_2H_2Cl_4$, weniger l. in Xylol, swl. in A., Eg. und Bzl. — *4-Methoxy-1-anthrachinonylmethylsulfid*, $C_{16}H_{12}O_3S$. Man führt das eben beschriebene Disulfid in A. durch Erwärmen mit Natronlauge u. Natriumsulfid oder Traubenzucker in das Natriumsalz des entsprechenden Mercaptans über und setzt dieses in h., wss. Lsg. mit Dimethylsulfat um. Orangerote Nadeln aus Eg., F. 187°; zl. in Eg., weniger l. in A.; l. in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — *Di-4-amino-1-anthrachinonyldisulfid* (Gattermann, l. c.). Beim Kochen von 1-Amino-4-chloranthrachinon in A. mit einer wss. Natriumdisulfidlsg. Das Disulfid wird durch Natriumsulfid zum Mercaptan reduziert, das blau gefärbte Alkalisalze liefert u. sich infolge seiner geringen Beständigkeit nicht in reinem Zustande gewinnen läßt. — *3-Chlor-4-aminoanthrachinon-1-sulfochlorid*, $C_{14}H_7O_4Cl_2NS$. Aus dem Diaminodisulfid in Chlf. durch Chlor. Orangerote Nadeln aus Chlf., tafelförmige, gelbrote Krystalle aus Bzl.; färbt sich bei 200° dunkler, schm. bei raschem Erhitzen bei 230°. — *3-Chlor-4-aminoanthrachinon-1-sulfosäure*, $C_{14}H_8O_5NClS$. Aus dem Chlorid in A. mit Natronlauge. Orangegelbe, wasserhaltige Nadeln aus W. durch konz. HCl oder aus Eg.; färbt sich beim Trocknen unter Abgabe von W. braun. Die wasserfreie Verb. nimmt an der Luft das W. wieder auf u. färbt sich dabei orangegelb. Schm. bei 217° (Zers.). — *Ammoniumsalz*, $C_{14}H_{11}O_5N_2SCl$. Rote Nadeln aus A.; schm. unscharf bei 304°; wl. in k. W. — *Anilid*, $C_{20}H_{13}O_4N_2SCl$. Aus dem Chlorid mit Anilin in Bzl. Braunrote Krystalle aus A.; F. 210°. — *3-Chlor-1-brom-4-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2NClBr$. Aus der Sulfosäure in h. W. mit Brom. Orangerote Nadeln aus Eg.; F. 217°. — *4-Aminoanthrachinonyl-1-schwefelbromid*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot SBr$. Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Kochen des Aminoanthrachinonyldisulfids in Chlf. mit Brom neben anderen Prodd. oder in reinem Zustande beim Behandeln der 4-Aminoanthrachinon-1-sulfinsäure mit Bromwasserstoff in Eg. — *HBr-Salz*, $C_{14}H_9O_2NSBr_2$. Orangegelbe Nadeln; zers. sich oberhalb 200°; verliert beim Trocknen im Exsiccator Bromwasserstoff. Färbt sich

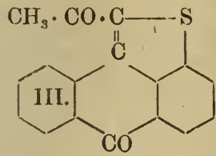
in Berührung mit A. oder mit Eg. und W. violett; es bildet sich dabei das freie Schwefelbromid, das sich aber infolge seiner geringen Beständigkeit nicht rein isolieren läßt. — *4-Amino-1-anthrachinonylschwefelanilid, N-Phenyl-S-[amino-4-anthrachinonyl-1]-[thiohydroxylamin]*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot S\cdot NH\cdot C_6H_5$. Aus dem Schwefelbromid und Anilin in Bzl. Rotviolette Nadeln; F. 180° (Zers.); wird beim Erwärmen mit etwas A. und Natronlauge oder Natriumdisulfid in Anilin und das entsprechende Mercaptan gespalten. — *4-Amino-1-anthrachinonylresorcylsulfid*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)\cdot S\cdot C_6H_3(OH)_2$. Aus Resorcin in Eg. mit dem bromwasserstoffsauren Schwefelbromid. Bräunlichviolette Blättchen mit 1 Mol. Krystallessigsäure aus Eg.; verliert die Krystallessigsäure bei 140°; schm. bei 247°; ll. in A., weniger l. in Eg., wl. in Bzl. Die Lsgg. sind rot gefärbt. Löst sich in Natronlauge mit blauvioletter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter. — *4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure*, $C_{14}H_9O_3NS$. Das Kaliumsalz entsteht beim Schütteln des Schwefelbromids mit wss. Kalilauge. Die freie Sulfensäure ist in reinem Zustande nicht gewonnen worden. — $KC_{14}H_8O_3NS$. Tiefgrüne, metallisch glänzende Nadeln; zers. sich in Berührung mit W.; liefert mit Bromwasserstoff in Eg. das Schwefelbromid zurück. — *4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfoxyd*, $C_{15}H_{11}O_3NS$. Aus dem aminoanthrachinonsulfensaurem Kalium in Kalilauge mit Dimethylsulfat. Rote Nadeln aus verd. A., F. 234°; zl. in verd. A. u. Eg., weniger l. in wasserfreiem A. — *4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfid*, $C_{15}H_{11}O_2NS$ (GATTERMANN, l. c.). Aus dem Sulfoxyd durch Bromwasserstoff in Eg. Schm. bei 210°. — *4-Aminoanthrachinon-1-sulfinsäure*, $C_{14}H_9O_4NS$. Beim Durchleiten von Luft durch eine alkal. Lsg. der Aminoanthrachinonsulfensäure. Rote Nadeln; F. 191° (Zers.). Gibt mit Bromwasserstoff in Eg. das Aminoanthrachinonylschwefelbromid. — *Kaliumsalz*. Bronzeglänzende Nadeln; wl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2182—95. 13/12. [21/10.] 1919. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

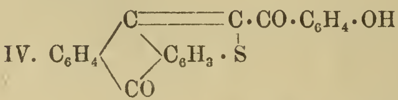
K. Fries und **G. Schürmann**, *Über Anthrachinonylschwefelchloride* (Vgl. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges **45**. 2965; C. **1912**. II. 2102; FRIES u. SCHÜRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2182; vorst. Ref.) Das *β-Anthrachinonylschwefelchlorid* (II.) besitzt die von ZINCKE an den Arylschwefelhalogeniden beobachtete große Reaktionsfähigkeit; es setzt sich leicht z. B. mit Aceton, Anilin und W. unter B. von $C_{14}H_7O_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, $C_{14}H_7O_2\cdot S\cdot NH\cdot C_6H_5$ und $(C_{14}H_7O_2\cdot S)_2O$ um. Verss., die 2-Anthrachinonsulfensäure aus dem Chlorid darzustellen, waren erfolglos. Rkk., bei welchen die Säure entstehen sollte, liefern das Oxyd $(C_{14}H_7O_2\cdot S)_2O$, das man als ihr Anhydrid auffassen kann. In alkoh. Kalilauge löst sich dieses und wird aus der kirschroten Lsg. durch Säuren wieder ausgefällt; die Lsg. enthält vermutlich das Salz der Sulfensäure. Das *α-Anthrachinonylschwefelchlorid* (I.) ist viel reaktionsträger als die *β*-Verb. Es setzt sich weder mit Aceton, noch mit Acetophenon, Phenylbenzylketon oder Acetessigester um. Wie das Chlorid verhält sich aus das Bromid. Verwendet man statt des freien Acetessigesters sein Natriumsalz, so erhält man einen *Carbonsäureester des Acetonyl-α-anthrachinonylsulfids*, $C_{14}H_7O_2\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Aus diesem entsteht beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure das Acetonyl-*α*-anthrachinonylsulfid, das aber sofort W. abspaltet und in die *Verb.* III. (vgl. GATTERMANN, LIEBIGS Ann. **393**. 190; C. **1913**. I. 416) übergeht. Eine entsprechende *Verb.* IV. wird bei der Umsetzung von p-Oxy-*ω*-chloracetophenon mit einem Alkalisalz des *α*-Anthrachinonylmercaptans direkt erhalten, ohne daß das Zwischenprod. $C_{14}H_7O_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ isoliert werden kann. Im Gegensatz hierzu läßt sich in den aus *α*-Anthrachinonylmercaptiden und o- oder p-Nitrobenzylchlorid entstehenden Verbb. kein Ringschluß herbeiführen. Mit Ammoniak gibt das *α*-Anthrachinonylschwefelchlorid das *α-Anthrachinonylschwefelamid* (*S-[Anthrachinonyl-1]-[thiohydroxylamin]*), $C_{14}H_7O_2\cdot S\cdot NH_2$; mit primären und sekundären

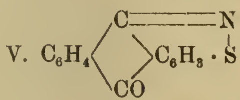
Aminen werden die entsprechenden Alkyl-, bezw. Arylderivate erhalten. Bei der Einw. von Mineralsäuren geht das Amid in das von GATTERMANN beschriebene *Anthrachinoisothiazol* (V.) über. Mit Dimethylanilin und Phenolen (Resorcin, β-Naphthol) bildet das Schwefelchlorid *Abkömmlinge des α-Anthrachinonylphenylsulfids*. Dieses selbst entsteht aus dem Chlorid und Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$. Der aus dem Chlorid und A. gewonnene *Anthrachinon-1-sulfensäureäthylester*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot O \cdot C_2H_5$, läßt sich auch aus der freien Sulfensäure mit Dimethylsulfat gewinnen. Die Salze der Sulfensäure geben dagegen mit dem gleichen Reagens das *Äthyl-α-anthrachinonylsulfoxyd*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S(O) \cdot C_2H_5$.











Äthylxanthogensäure-β-anthrachinonylester, $C_{17}H_{12}S_2O_3$. Aus diazotiertem β-Aminoanthrachinon und äthylxanthogensaurem Kalium in W. in Ggw. von Natriumacetat. Gelbliche Nadeln aus Eg.; F. 151°. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalium das 2-Mercaptoanthrachinon (Höchster Farbwerke, DRP. 241985; C. **1912**. I. 300; GATTERMANN, l. c.). — *β-Anthrachinonylschwefelchlorid* (II.). Aus dem 2-Mercaptoanthrachinon in Chlf. durch Chlor. Gelbe, prismenförmige Krystalle; F. 136°; ll. in Bzl., etwas weniger l. in Chlf.; wl. in Bzl. Läßt sich aus Chlf. umkrystallisieren, wobei aber stets etwas Disulfid entsteht. Löst sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge mit kirschroter Farbe, vermutlich unter B. des Salzes der entsprechenden Sulfensäure. Das Chlorid geht bei längerem Stehen oder beim Erwärmen seiner alkoh. Lsg. in das Anhydrid $C_{28}H_{14}O_5S_2$ (s. u.) über. — *Acetonyl-β-anthrachinonylsulfid*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen der Schwefelchloridverb. mit Aceton. Gelbe, prismenförmige Krystalle; F. 165°; ll. in Chlf.; weniger l. in Eg. und Bzl.; läßt sich aus A. umkrystallisieren. Löst sich in wss. Alkalien, aber nicht in alkoh. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — *β-Anthrachinonylschwefelanilid*, *N-Phenyl-S-[anthrachinonyl-2]-[thiohydroxylamin]*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Schwefelchlorid in Chlf. oder Bzl. mit Anilin. Orangefarbene Nadeln aus Methylalkohol; F. 171°; ll. in Eg. und Bzl., weniger l. in A., wl. in Bzn. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — *[Anthrachinon-2-sulfensäure]-anhydrid*, $(C_{14}H_7O_2 \cdot S)_2O$. Beim Schütteln einer Chlf.-Lsg. des Schwefelchlorids mit W. Krystallwarzen aus Xylol; F. 260° (Zers.); swl. in Bzn. und A., wl. in Bzl., Chlf. und Eg., leichter l. in Xylol. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit kirschroter Farbe. — *Di-α-anthrachinonyldisulfid* (GATTERMANN, l. c.). Aus 1-Chloranthrachinon in sd. A. durch eine wss. Lsg. von Natriumdisulfid. — *α-Anthrachinonylmercaptan* (I.) (Farbenfabr. vorm. FRIEDR. BAYER & Co., DRP. 205699. 208640; C. **1909**. I. 1059. 1367). Aus dem Bisulfid in wss.-alkoh. Lsg. mit Traubenzucker und Natronlauge auf dem Wasserbade. Dunkelgelbe oder orangefarbene, prismenförmige Krystalle aus Eg.; F. 187°; zl. in Eg. u. A.; l. in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe; wird in feuchtem Zustande oder in Lsg. rasch zum Disulfid oxydiert. — *α-Anthrachinonylschwefelamid*, *S-[Anthrachinonyl-1]-[thiohydroxylamin]*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot NH_2$. Aus α-Anthrachinonylschwefelbromid in w. Chlf. mit alkoh. Ammoniak. Orangefarbene Nadeln aus Chlf.; färbt sich bei 215° heller; schm. nicht bis 300°; zl. in Chlf., A. und Aceton, weniger l.

in Bzl. Gibt beim Kochen mit Eg. das *Anthrachinon-1,9-thiazol* (V.), das mit Bromwasserstoff in Eg. ein rotes, leicht hydrolysierbares Hydrobromid liefert. — *α-Anthrachinonylschwefelanilid*, *N-Phenyl-S-[anthrachinonyl-1]-[thiohydroxylamin]*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus α-Anthrachinonylschwefelbromid und Anilin in sd. Bzl. Rote Nadeln aus Bzl.; F. 210°; zll. in Eg., Bzl., A.; weniger l. in Bzn. Gibt mit Bromwasserstoff in Eg. das Anthrachinonylschwefelbromid. Wird beim Kochen mit wss. Alkalien u. Natriumsulfid in Anilin u. Mercaptan gespalten. — *α-Anthrachinonyl-p-dimethylaminophenylsulfid.* Aus α-Anthrachinonylschwefelbromid und Dimethylanilin auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Xylol; F. 285°; zl. in Xylol; weniger l in Bzl.; wl. in A. und Bzn. Wird weder von Alkalien, noch von Säuren gespalten. — *1-Anthrachinonyl-α-acetessigsäureäthylestersulfid*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus α-Anthrachinonylschwefelbromid in Chlf. mit Natriumacetessigester in absol. Ä. Gelbe Nadeln aus A.; F. 163°; zwl. in A., Bzl., Eg.; wl. in Bzn.; l. in k. verd. Natronlauge. — *Verb.* $C_{17}H_{10}O_2S$ (III.). Beim Kochen des eben beschriebenen Sulfids mit Eg. u. konz. Salzsäure. Gelbe Prismen; F. 175°; ll. in Chlf. und Bzl.; zl. in Eg. und A. — *Verb.* $C_{22}H_{12}O_3S$ (IV.). Beim Erwärmen einer wss.-alkoh. Lsg. des Natriumsalzes des α-Anthrachinonylmercaptans mit einer alkoh. Lsg. des p-Oxy-ω-chloracetophenons. Goldglänzende Blättchen aus Eg.; F. 258°. Gibt ein rotes, in W. wl. Natriumsalz. — *α-Anthrachinonyl-p-nitrobenzylsulfid*, $C_{21}H_{13}O_4NS$. Aus der wss.-alkoh. Lsg. des Anthrachinonylnatriummercaptids mit einer h., alkoh. Lsg. des p-Nitrobenzylchlorids. Orangefarbene Blättchen aus Nitrobenzol; F. 243°; wl. in A., Eg., Bzl.; ll. in h. Nitrobenzol. Wird durch Eg. + konz. HCl, durch Eg. + HBr oder durch k., konz. H_2SO_4 nicht verändert. — *α-Anthrachinonyl-o-nitrobenzylsulfid*, $C_{21}H_{13}O_4NS$. Wie die eben beschriebene Verb. mittels o-Nitrobenzylchlorids. Orangerote Nadeln; F. 251°; in Nitrobenzol, Xylol und Eg. etwas leichter l. als die p-Nitroverb. — *1-Anthrachinonyl-4-resorcylsulfid*, $C_{20}H_{12}O_4S$. Beim Kochen von α-Anthrachinonylschwefelbromid mit Resorcin in Eg. Grünliche, glänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystalleisessig; verliert bei etwa 130° unter Farbenänderung die Krystallessigsäure und schm. dann bei 232°. Orangefarbene Nadeln aus Bzl.; F. 232°; l. in wss. Soda und in verd. Natronlauge mit brauner Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit bräunlichvioletter Farbe. — *1-Anthrachinonylphenylsulfid* (GATTERMANN, l. c.). Aus α-Anthrachinonylschwefelchlorid in sd. Bzl. mittels Aluminiumchlorids. — *1-Anthrachinonyläthylsulfoxyd*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S(O) \cdot C_2H_5$. Aus dem Natriumsalz der α-Anthrachinonsulfensäure in alkoh.-wss. Lsg. mit Diäthylsulfat. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 180° (Zers.); zl. in A., leichter l. in Eg. und Bzl.; gibt mit Bromwasserstoff in Eg. das Äthyl-1-anthrachinonylsulfid. — *Äthylester der α-Anthrachinonsulfensäure.* Aus der entsprechenden Sulfensäure in absol.-alkoh. Suspension mit Diäthylsulfat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2170—81. 13/12. [21/10.] 1919. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Reilly und **W. J. Hickinbottom**, *Eine Untersuchung über n.-Butylsubstitution in Arylaminen.* Nachdem jetzt der n.-Butylalkohol in großen Mengen durch Gärung darstellbar geworden ist (vgl. Chem. Trade Journ. **65**. 331; C. **1920**. I. 112), kann an seine industrielle Verwertung für die Darst. von Farbstoffen und anderen organischen Verbb. gedacht werden. Beim Erhitzen von *n.-Butylchlorid* mit *Anilin* unter Rückflußkühlung wird ein Gemisch von *Mono-* und *Dibutylanilin* erhalten. Aus dem Mono-n.-butylanilin wurde das p-Nitrosoderivat hergestellt, das bei der Reduktion das entsprechende *Phenylendiamin* gab. Aus dem ferner dargestellten *as.-Phenyl-n.-butylhydrazin* wurde das *Diphenyldi-n.-butyltetrazon* erhalten, das beim Stehen mit wss. A. charakteristische Farbenänderungen zeigt. Di-n.-butylanilin gibt eine fl. *p-Nitrosoverb.*, die zahlreiche Additionsverbb. mit Metallsalzen liefert. Reduktion des p-Nitrosodi-n.-butylanilins führt zum *p-Phenylendi-n.-butyldiamin*, das identisch ist mit dem Diamin, das durch Reduktion der Azoverb. erhalten

wird, die durch Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure mit Di-n.-butylanilin in essigsaurer Lsg. entsteht. Ebenso wie die n.-Butylaniline wurden *n.-Butyl-o-* und *-p-toluidin* dargestellt. Hierbei wurde beobachtet, daß *Di-n.-butyl-o-toluidin* nicht durch Einw. von n.-Butylchlorid auf Mono-n.-butyl-o-toluidin entsteht, während p-Toluidin sowohl Mono- wie Dibutylsubstitutionsprodd. liefert. Mono-n.-butyltoluidin gibt bei der Nitrierung in Ggw. von überschüssiger Schwefelsäure *2-Nitro-n.-butyl-p-toluidin*, das bei weiterer energischer Nitrierung *2,3,5-Trinitro-n-butyl-p-tolylnitramin* liefert. Bei der Nitrierung von n.-Butyl-p-toluidin entstehen nacheinander *3-Nitro-p-toluidin*, 3,5-Dinitro-n.-butyl-p-toluidin u. das Nitroso- u. Nitraminderivat dieser Verb. Die Eliminierung der Nitroso- u. Nitramingruppe gelingt durch Einw. von sd. Alkoholen und im Sonnenlicht.

Vff. untersuchten ferner die B. von n.-Butylarylaminen durch Kondensation des Alkohols mit dem Amin in Ggw. von HCl oder anderen Kondensationsmitteln. Es ergab sich, daß bei 200° merkliche Mengen eines primären Amins gebildet werden, das als *4-Amino-n.-butylbenzol* identifiziert wurde. Wahrscheinlich gibt Isobutylanilin beim Erhitzen mit HCl im zugeschmolzenen Rohr *4-Aminotertiärbutylbenzol.* Sekundärbutylanilin liefert *4-Aminosekundärbutylbenzol.* Bei verschiedenen Substanzen mit einer n.-Butylgruppe am Aminostickstoff unterscheidet sich die Farbe der Verb. von der des entsprechenden Methyl- oder Äthylderivats; dasselbe gilt für verschiedene von den Vff. hergestellte, n.-Butylgruppen enthaltende *Farbstoffe.* (Chem. Trade Journ. **65**. 390. 11/10. 1919.) Bugge.

Hermann Leuchs und **Walter Hintze**, *Übergang der Methylammoniumsalze aus Brucin und Apomethylbrucin in Chinone.* (*Über Strychnosalkaloide. XXVII.*) (26. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1583; C. **1919**. III. 1061.) Das durch Anlagerung von Dimethylsulfat an Brucin entstehende quartäre Salz liefert wie Brucin bei 0° mit HNO_3 ein rotes Chinon, aus dessen mit SO_2 behandelter Lsg. das entsprechende Hydrochinon teils an H_2SO_4, teils an HNO_3 gebunden auskrystallisiert; aus dem Gemisch wurde das reine Chlorid, Bisapomethylbrucinchlormethylat, $C_{21}H_{22}O_4N_2(CH_3)Cl + H_2O$, durch Erwärmen mit 12-n. HCl u. Verdünnen mit W. gewonnen. Das saure Sulfat scheint die Formel $C_{21}H_{24}O_5N_2(CH_3)\cdot SO_4H$ zu besitzen; das überschüssige W. dient wahrscheinlich zur Öffnung der Säureamidgruppe, beim Umlösen aus 12-n. HCl entsteht jedoch wieder das wasserärmere Chlorid. Aus dem Hydrochinon wird das Chinon durch Einw. von CrO_3 in HCl als Doppelverb. $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl\cdot H_2CrO_4$ zurückgewonnen, die analog zusammengesetzt ist wie die Verb. aus Bisapomethylbrucin selbst (Leuchs, Anderson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2145; C. **1911**. II. 962). Das Monoxim des Chinons entsteht als gelbes Dichlorid, $C_{22}H_{24}O_4N_3Cl\cdot HCl$, beim Erhitzen des Hydrochinons mit NH_3O in HCl. Das Dichlorid wird durch Trocknen bei 130° und Lösen in W. oder besser durch Zugabe von 1 Mol. Lauge in das rote Monochlorid des Oximhydrats, $C_{22}H_{24}O_4N_3Cl\cdot H_2O$, übergeführt, das mit Säure wieder das Dichlorid liefert. Das aus dem Dichlorid durch k. HNO_3 erhaltene gelbe Dinitrat, $C_{22}H_{24}O_4N_3(NO_3)\cdot HNO_3$, wird durch k. W. zu dem roten Mononitrat des Oximhydrats, $C_{22}H_{24}O_4N_3(NO_3)\cdot H_2O$, hydrolysiert, das auf Zusatz von Säure wieder in das gelbe Dinitrat übergeht. Die abgespaltene Säure ist vermutlich an die Ketogruppe des Chinonoxims angelagert gewesen. Durch Hydrolyse von $:C(OH)ONO_3$ oder $:C:O<^{H}_{NO_3}$ würde dann zunächst ein Hydrat entstehen, das durch Umlagerung unter Farbänderung in eine Pseudobase übergehen könnte. Aus dem Dichlorid läßt sich durch 2 Mol. Lauge alles Cl als HCl abspalten, indem, vielleicht unter Beteiligung der Oximgruppe oder des angelagerten W., ein rotes Betain $C_{22}H_{25}O_5N_3$ entsteht. Das gelbe Dinitrat des Oxims wird durch h. HNO_3 in das Nitrat $C_{22}H_{25}O_{11}N_5$ verwandelt, das einfacher durch Oxydation des Oxims des Methylkakothelins gewonnen werden kann (vgl.

Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2206; folg. Ref.) Bisapomethylbrucinchlormethylat gibt auf dem Wege über das Chinon schon bei 50—60° mit 5-n. HNO_3 Methylkakothelin, während mit konz. Säure bei 0° nur Chinonbildung ohne Nitrierung eintritt.

Hydrochinon aus Brucindimethylsulfat. Nitrat. $C_{22}H_{25}O_7N_3 + H_2O$. Prismen L. in h. W. 1 : 4, swl. in k. 2-n. HNO_3. — *Chlormethylat des Bisapomethylbrucins*, $C_{22}H_{25}O_4N_2Cl + H_2O$. Doppelpyramiden, l. bei 100° in ca. 8 Tln. W. Bei langsamem Abkühlen und Ansäuern fallen sechsseitige Blättchen aus; bei sofortiger starker Kühlung erhält man ein Gemisch beider Formen, in dem die Pyramiden allmählich in die Blättchen übergehen. Geringe Mengen HNO_3 oder $NH_3O \cdot HCl$ beschleunigen, SO_2 verzögert den Übergang. Die Doppelpyramiden lösen sich schon in weniger als 4 Raumteilen 12 n. HCl, woraus sich aber alsbald $^4/_5$ an Blättchen abscheiden. Das Chlorid löst sich in 24 Raumteilen sd., 120 Raumteilen k. 5-n. Säure. Wl. in absol. A., zll. in CH_3OH, aus dem sich schwerer l. Prismen mit $2H_2O$ abscheiden. $[\alpha]_D^{17} = +6,54°$ in 2,15%ig. wss. Lsg. — *Saures Methylsulfat des Bisapomethylbrucinhydrats*, $C_{22}H_{27}O_5N_2 \cdot HSO_4$. Dreiseitige Tafeln oder schief abgeschnittene Prismen, die das überschüssige Mol. W. selbst im Vakuum bei 140° nicht abgeben. Gibt nur in k., nicht in sd. Lsg. mit $BaCl_2$ $BaSO_4$. — *Chinon* $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl \cdot H_2CrO_4$. Leuchtend rote, dreieckige Blättchen aus Aceton, swl. in organ. Mitteln und k. W., l. in 35—40 Tln W. von 100°, ll. in verd. Säuren. — *Monoxim des Chinons*, $C_{22}H_{24}O_4N_3Cl \cdot HCl$. Goldgelbe Prismen. Enthält je nach den Bedingungen entweder 4 Mol. W., wovon etwas durch weitere HCl ersetzt war, oder 2 Mol. W. Das Oxim ist in CH_3OH sll., wl. in A., unl. in Aceton, zll. in 12-n. HCl, schwerer in 5-n. Säure. L. in W. mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz von Säure gelb wird. L. in Alkalien mit gelbroter Farbe. — *Chlorid des Oximhydrats*, $C_{22}H_{26}O_5N_3Cl + 5H_2O$. Rote Nadeln (aus h. W.). — *Nitrat des Monoxims*, $C_{22}H_{24}O_4N_3 \cdot (NO_3) \cdot HNO_3 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. Löst sich in k. W. zunächst mit leicht roter Farbe, dann fällt das *Nitrat des Oximhydrats*, $C_{22}H_{26}O_8N_4 + H_2O$, aus. Rote Prismen; ll. in 30 Tln. h. W., scheidet sich bei 0° zu $^4/_5$ als Prismen, Körner und Tafeln wieder ab. — *Betain* $C_{22}H_{25}O_5N_3 + 7H_2O$. Orangerote Prismen oder Nadeln; l. in W. mit gelbroter, in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. Scheidet sich aus W. auch in anderen, vermutlich wasserärmeren Formen ab. Die bei 130° getrocknete Substanz nimmt an der Luft $1H_2O$ wieder auf. — *Nitrat* $C_{22}H_{25}O_{11}N_5$. Aus dem salzsauren Oxim und 5 n. HNO_3 bei 80°. Orangefarbene Prismen und Tafeln aus W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2195—2204. 13/12. [29/10.] 1919. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

Hermann Leuchs und **Walter Hintze**, *Über die Umwandlungen und die violette Farbreaktion des Methylkakothelins.* (*Über Strychnosalkaloide. XXVIII.*) (27. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2195; vorst. Ref.) Als Methylkakothelin wird das Nitrat bezeichnet, das sich vom Kakothelin dadurch ableitet, daß es statt H und NO_3 am tertiären N-Atom CH_3 und NO_3 angelagert enthält. Es wurde früher (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1375; C. **1918**. II. 900) als nitriertes und hydratisiertes Chinon aufgefaßt. Als Chinon haben die Vff. es nunmehr auch durch Überführung in das Semicarbazonnitrat, $C_{23}H_{27}O_7N_6 \cdot NO_3$, u. das Phenylhydrazonnitrat, $C_{28}H_{30}O_6N_5 \cdot NO_3$, gekennzeichnet. Daß das im Methylkakothelin enthaltene, angelagerte W. zur Öffnung der Säureamidgruppe des Brucins $\cdot CO \cdot N$: gedient hat, geht aus folgendem hervor. Aus den Salzen des Semicarbazons wird durch 1 Mol. Lauge 1 Mol. Säure unter B. eines krystallisierten Betains $C_{23}H_{26}O_7N_6$ abgespalten, das mit Säuren leicht die ursprünglichen Salze zurückbildet; ebenso liefert das Methylkakothelin selbst ein krystallisiertes Betain $C_{22}H_{23}O_7N_3$. Das Semicarbazonnitrat gibt mit CH_3OH und HCl einen Monomethylester $C_{24}H_{29}O_7N_6 \cdot Cl$; beim Methylkakothelin wurden nur amorphe, alkoxylhaltige Prodd. erhalten. Da für das Vorliegen anderer saurer Gruppen nichts spricht,

kann hierdurch das Carboxyl als nachgewiesen gelten. Analog gibt das Chlorid des Monoxims ein Betain $C_{22}H_{24}O_7N_4$, das vermutlich kein Oxim- oder Phenolbetain ist, da es einen Monomethylester $C_{23}H_{27}O_7N_4\cdot Cl$ u. einen Monoäthylester $C_{24}H_{29}O_7N_4\cdot Cl$ liefert. Beim Erhitzen des Oxims mit n. HNO_3 wird seine Nitrosophenolgruppe zur Nitrophenolgruppe oxydiert; das entstandene „Dinitrophenol", $C_{22}H_{25}O_8N_4\cdot NO_3$, liefert mit Lauge ein krystallisiertes Betain, für dessen B. außer dem Carboxyl auch noch die Phenol- oder Isonitrogruppe in Betracht zu ziehen ist. Die Salze des Dinitrophenols werden durch Sn + HCl zu einem „Diaminophenol" reduziert, das weniger glatt auch aus dem Nitrochinonmonoxim gewonnen werden kann, u. dessen Salze stark reduzierend wirken. Nach allen diesen Rkk. läßt sich die Formel des Methylkakothelins auflösen zu:

$$C_{16}H_{17}\left\{-CO\cdots CO-;\ \vdots C\cdot NO_2;\ \vdots N:\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_3};\ :NH;\ \cdot CO_2H;\ :CH(OH)\right\}.$$

Von den violetten Verbb., die bei der Farbrk. mit $SnCl_2$ oder SO_2 entstehen, war bisher nur die den Sulfitrest enthaltende untersucht worden. Verbb. mit anderen Säureresten werden durch Behandlung des Methylkakothelins und anderer solcher Salze mit SO_2 in Ggw. der freien Mineralsäuren erhalten. So entsteht aus Methylkakothelin das um 2 H-Atome reichere dunkelviolette Hydrochinon $C_{22}H_{26}O_{10}N_4$, das durch HNO_3 wieder zu dem ursprünglichen Chinon oxydiert wird. Ebenso verhält sich das Chlorid, mit dem Unterschied, daß die Rückoxydation mit $FeCl_3$ ausgeführt werden mußte. Daß auch bei dem sauren Sulfat die Rk. in der gleichen Weise verläuft, ist ein Beweis dafür, daß nicht etwa das farblose Sulfit (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1384; C. **1918**. II. 900) die Reduktion des Chinons unter Übergang in ein saures Sulfat bewirkt, aus dem dann durch Abspaltung von W. eine der ursprünglichen isomere Verb. entstanden sein könnte:

$$C_{22}H_{24}O_7N_3\cdot SO_3H \xrightarrow{+H_2O} C_{22}H_{26}O_7N_3\cdot SO_4H \xrightarrow{-H_2O} C_{22}H_{25}O_7N_3 : SO_3.$$

Es ist daher unklar, in welcher Weise der Rest der schwefligen Säure die Oxydierbarkeit der H-liefernden Gruppe erhöht, und es ist nicht sicher, daß diese die Alkoholgruppe des Brucins ist. Die anscheinend komplex gebundenen Reste der Mineralsäuren sind für das Auftreten der violetten Farbe nicht erforderlich, da bei der Abspaltung mit Alkali ein tiefviolettes Betain $C_{22}H_{25}O_7N_3$ entsteht; ein etwaiger besonderer Einfluß von Säureresten auf das Auftreten der Farbe kann dann jedenfalls auch vom Carboxyl des Nitrochinons übernommen werden. Durch Kochen des violetten Hydrochinonchlorids mit Acetanhydrid und Na-Acetat resultiert ein gelbes Prod., aus dem durch Erwärmen mit $KHCO_3$ ein rotgelbes Betainanhydrid $C_{22}H_{23}O_6N_3$ gewonnen wurde, das kein Acetyl enthält und leicht wieder HCl oder HNO_3 anlagert; da eine acetylierte NH-Gruppe nicht vorhanden ist, hat wahrscheinlich das Carboxyl mit NH reagiert, u. der quartäre Stickstoff ein Phenolbetain gebildet. Auffällig ist das Verschwinden der violetten Farbe u. die fehlende Bindung der zweiten Phenolgruppe an Acetyl, das aber durch $KHCO_3$ wieder abgespalten worden sein könnte. Durch Reduktion des Betainanhydrids $C_{22}H_{23}O_6N_3$ mit Sn + HCl wurde das gleiche Aminohydrochinon erhalten, das auch durch Reduktion des Methylkakothelins entstanden war und jetzt die Formel $C_{22}H_{26}O_4N_3Cl\cdot HCl + 2H_2O$ erhält. Die Zus. der Hydrochloride des Amins wechselt schon beim Erhitzen mit Alkoholen stark; das Anhydrid des Aminohydrochinons scheint nur in salzsaurer Lsg. zu bestehen und daraus auszufallen, während sonst chemische Bindung von W. stattfindet.

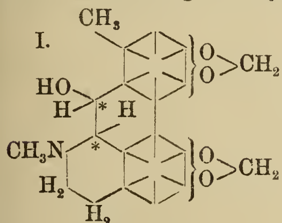
Semicarbazon aus dem Methylnitrat des „Nitrochinons", $C_{23}H_{27}O_7N_6\cdot NO_3 + 3H_2O$. Schwefelgelbe, meißelförmige Krystalle aus HNO_3-haltigem W. — *Semicarbazon aus dem Chlormethylat*, $C_{23}H_{27}O_7N_6Cl + 1{,}5H_2O$. Hellgelbe Nadeln, sll. in k. W. — *Betain aus dem Semicarbazonchlormethylat*, $C_{23}H_{26}O_7N_6$ + aq. Durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol. 0,1-n. Alkali. Weniger gut durch Behandlung der

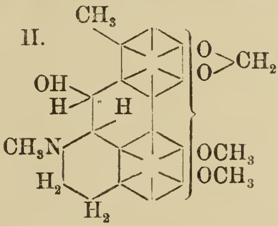
wss. Lsg. mit einem geringen Überschuß Ag_2O; dieses löst sich zunächst tiefrot; sobald alles Cl gefällt ist, färbt sich die hellgelbe Lsg. bleibend tiefrot, worauf man mit n. HCl auf Hellgelb zurücktitriert u. das Filtrat nach dem Erwärmen mit Tierkohle in der Wärme mit A. bis zur bleibenden Trübung versetzt. Gelbe Nadeln und Prismen, die sich beim Waschen mit A., wohl durch Verlust von W., rot färben, da auch beim Kochen mit A. und Trocknen bei 100° Dunkelfärbung eintrat; Zusatz von W. färbte wieder gelb. Verliert bei 100° 16,24%, nimmt an der Luft 10,3% wieder auf. Die wss., gelbe Lsg. reagiert auf Lackmus neutral. — *Methylester des Semicarbazonchlormethylats*, $C_{24}H_{29}O_7N_6Cl + 2,5H_2O$. Aus dem wasserhaltigen Nitrat durch CH_3OH und HCl-Gas. Hellgelbe Prismen aus CH_3OH. Ll. in W., schwerer in k., leichter in h. CH_3OH, unl. in Ä. u. Aceton. — *Phenylhydrazon aus dem „Nitrochinon“*, $C_{28}H_{30}O_6N_5 \cdot NO_3 + 3H_2O$. Braunrote, schief abgeschnittene Prismen aus HNO_3-haltigem W. L. in NH_3 und Laugen mit rotvioletter Farbe; mit starker KOH entsteht ein rotvioletter, krystallinischer Nd. Mit 1 Mol. NaOH entsteht offenbar das Betain als amorpher Nd., der mit HNO_3 wieder das Nitrat bildet. — *Betain aus dem Methylnitrat des Nitrochinons (der Kakothelinbase)*, $C_{22}H_{23}O_7N_3$. Durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol. Lauge u. Zusatz von Aceton. Hellbraune Prismen. L. in 100—105 Tln. W. von 100°, fällt jedoch erst beim Einengen u. Fällen mit Aceton wieder aus. — *Betain aus dem „Nitrochinonmonoximchlormethylat“*, $C_{22}H_{24}O_7N_4 + 4H_2O$. In sd. W. mit der berechneten Menge Ag_2O oder durch Erwärmen der Oximsalze mit 1 Mol. 0,1-n. Lauge. Gelbe Nadeln. L. in 40—45 Tln. W. von 100°. — *Methylester des Nitrochinonmonoximchlormethylats*, $C_{23}H_{27}O_7N_4Cl + 3H_2O$. Durch CH_3OH + HCl-Gas. Grünlich- oder bräunlichgelbe Nadeln. Ll. in W.; swl. in absol. A. und CH_3OH; l. in 35—40 Raumteilen h. 90%ig. CH_3OH, daraus durch Ä. fällbar. — *Äthylester des Nitrochinonmonoximchlormethylats*, $C_{24}H_{29}O_7N_4Cl + 4H_2O$. Krystalle aus h. absol. A. Sll. in W., wl. in k., ll. in h. A. Wurde häufig amorph erhalten. — *Methylnitrat des Nitrochinonmonoxims*, $C_{22}H_{25}O_7N_4 \cdot NO_3 + 2H_2O$. Aus dem Chlormethylat des Oxims durch Kochen mit W. und KNO_3. Gelbe Nadeln. — *„Dinitrophenol“* $C_{22}H_{25}O_8N_4 \cdot NO_3$. Aus dem Chlormethylat des Oxims u. n. HNO_3 bei 100°. Zinnoberrote Prismen. L. in 60 Tln. W. von 100° mit gelbroter Farbe; fällt beim Ansäuern bei 0° zu 95% wieder aus. L. in verd. Alkalien mit gelbroter, in konz. H_2SO_4 mit tief carminroter Farbe ohne Gasentw. SO_2 gibt keine Farbrk. — *Chlormethylat des Dinitrophenols*, $C_{22}H_{25}O_8N_4Cl + H_2O$. Aus dem Nitrat und 12-n. HCl bei 100°. Orangerote Stäbchen und Nadeln aus h. W. — *Betain aus den Dinitrophenolsalzen*, $C_{22}H_{24}O_8N_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln und Prismen aus h. W. L. in h. W. 1:1100—1200. — *„Diaminophenol“*. Aus dem Dinitrophenol- oder Oximsalz mit 12-n. HCl und Sn anfangs bei 30—40°, dann bei 100°. $C_{22}H_{29}O_4N_4Cl \cdot 2HCl + 3H_2O$. Farblose, rechtwinklige Blättchen aus 20%ig. HCl + A. Verliert schon bei 78° HCl. $C_{22}H_{29}O_4N_4Cl \cdot HCl + 2H_2O$. Stern- u. bündelförmig vereinigte farblose Prismen aus 3 Tln. W. + 10 Tln. A. Wird bei 60—70° wasserfrei, spaltet bei höherer Temp. HCl ab. Beide Salze sind in W. und 5-n. HCl sll., etwas schwerer in 12-n. HCl, swl. in absol. A. Die wss. Lsg. ist durch Oxydation schwärzlichviolett gefärbt, die saure ist etwas heller. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. stark. — *Methylnitrat der Kakothelinbase.* Entsteht besser als durch Kochen durch ¼-stdg. Erwärmen der bei 0—10° aus 76 g Brucindimethylsulfat und 380 ccm 5-n. HNO_3 hergestellten roten Lsg. auf 50—60°; die beginnende Krystallisation wird durch Zugabe von 760 ccm W. und Kühlen vervollständigt. Ausbeute 68% der Theorie. — *Methylnitrat des Hydrochinons aus der Kakothelinbase*, $C_{22}H_{26}O_{10}N_4$ + aq. Aus der Mutterlauge des Methylkakothelins durch Behandlung mit SO_2 u. Na_2SO_3 oder durch Einleiten von SO_2 in die h. Lsg. der reinen Verb. in 50 Raumteilen n. HNO_3. Ausbeute 90—95%. Stäbchen und Nadeln, bisweilen auch Blättchen aus

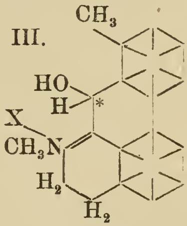
70 Tln. h., SO_2-haltigem W. durch Zugabe von HNO_3 bis zur Normalität in der Kälte. L. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe unter Oxydation durch die freiwerdende HNO_3. Wird durch 5-n. HNO_3 bei 100° wieder zu $C_{22}H_{24}O_{10}N_4$ zurückoxydiert. — *Chlormethylat der Kakothelinbase*, $C_{22}H_{24}O_7N_3Cl + 3H_2O$. Aus dem Nitrat durch k. 12-n. HCl oder durch Kochen mit NaCl u. W. Gelbe, dreieckige Täfelchen aus HCl-haltigem W. L. in W. bei 100° 1 : 15. $[\alpha]_D^{15} = +143,6°$/d in 2,12%ig. wss. Lsg. — *Chlormethylat des Hydrochinons*, $C_{22}H_{26}O_7N_3Cl + 3H_2O$. Violette Nadeln. Liefert beim Lösen in konz. H_2SO_4 und Verwässern das violette Sulfat. — *Saures Methylsulfat der Kakothelinbase*, $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot HSO_4$. Aus dem violetten Hydrochinonmethylnitrat mit 50%ig. H_2SO_4 und $FeSO_4$ bei 100°. Wasserhaltige, vierseitige Blättchen und Tafeln neben Prismen. L. in 3—4 Tln. W. von 100° mit tief rotgelber Farbe, zll. in k. W. $[\alpha]_D^{15} = +129,5°$/d in 1,67%ig. wss. Lsg. — *Saures Methylsulfat des Hydrochinons*, $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot HSO_4$. Wasserhaltige, violette Prismen, die beim Erwärmen mit W. u. $Fe_2(SO_4)_3$ wieder das gelbe Methylsulfat des Chinons liefern. — *Violettes Betain des Hydrochinons*, $C_{22}H_{25}O_7N_3 + 3H_2O$. Aus dem violetten Chlorid oder Nitrat und der berechneten Menge Lauge im Wasserstoffstrom. Schiefe, 4—5-seitige Blättchen, die lufttrocken bei 100° 11,7% verlieren. L. in Laugen mit kornblumenblauer Farbe, die durch Oxydation schnell grüngelb wird, in NH_3 u. Na_2CO_3 erst mit violetter, dann mit gelber Farbe. Auch beim Stehen mit W. an der Luft entsteht allmählich eine braungelbe Fl. — *Betainanhydrid* $C_{22}H_{23}O_6N_3 + 2H_2O$. Durch Kochen des violetten Chlorids mit Acetanhydrid und Na-Acetat, Lösen der durch Ä. abgeschiedenen gelben M. in CH_3OH und Erwärmen mit 10%ig. $KHCO_3$-Lsg. Rotgelbe Nadelbüschel. Swl. in k. W., unl. in organischen Mitteln. L. in ca. 200 Tln. h. W. Wl. in Soda mit rotgelber, in NH_3 mit braunvioletter Farbe, unl. in k. $KHCO_3$-Lsg. Ll. in Alkalien mit violetter Farbe, die beim Ansäuern gelb wird und mit Alkali zurückkehrt. Säuren u. SO_2 lösen mit hellgelber Farbe. Beim Kochen mit starken Säuren tritt Violettfärbung auf. — *Chlorid aus dem Betainanhydrid*, $C_{22}H_{24}O_6N_3Cl + 3H_2O$. Rotgelbe, sechsseitige Tafeln. — *Nitrat aus dem Betainanhydrid*, $C_{22}H_{24}O_6N_3 \cdot NO_3$. Gelbe, sechsseitige Tafeln. Wird durch SO_2 nicht verändert. L. in Alkali mit rotvioletter Farbe, zunächst unter B. des Betains. — *Aminohydrochinon* $C_{22}H_{26}O_4N_3Cl \cdot HCl + 2H_2O$. Aus dem Betainanhydrid mit 5-n. HCl und Sn. Fast farblose, drei- oder sechsseitige oder trapezoide Tafeln. Geht mit A. in die früher beschriebenen Nadeln $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl \cdot HCl$ über (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1383; C. **1918**. II. 900), die bei 100° unter 20 mm HCl verlieren. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft 2 Mol. W. wieder auf und enthält ungefähr halb soviel Cl wie das ursprüngliche lufttrockene $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl + 2H_2O$. Beim Lösen in wenig CH_3OH und längerem Kochen nach Zugabe von A. oder auch durch rasches Eindampfen der methylalkoh. Lsg. gingen das ursprüngliche Salz und die Nadeln in farblose, rechteckige oder quadratische Tafeln der Formel $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl \cdot HCl$ über, die unter 20 mm bei 100° konstant blieben; sie konnten durch Lösen in CH_3OH und kurzes Erwärmen nach Zugabe von A. wieder in die Nadeln übergeführt werden. Das Gelingen der Verss. hängt jedoch von Zufällen ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2204—24. 13/12. [29/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) Richter.

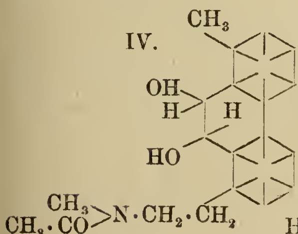
J. Gadamer, *Zur Kenntnis der Chelidoniumalkaloide. Vorläufige Mitteilung.* Die Chelidoniumalkaloide, *Chelidonin* und *α-Homochelidonin* erweisen sich nach dem Verhalten bei der Oxydation mit Mercuriacetat und beim Hofmannschen Abbau als nahe verwandt, indem α-Homochelidonin sich von dem Chelidonin ($C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$) nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle einer Dioxymethylengruppe zwei Methoxylgruppen entsprechend den Formeln I. und III. vorhanden sind. Die Formel des α-Homochelidonins ist demnach in $C_{21}H_{25}O_5N$ umzuändern. Chelidonin u. α-Homochelidonin gehen unter dem Einfluß von Mercuriacetat unter

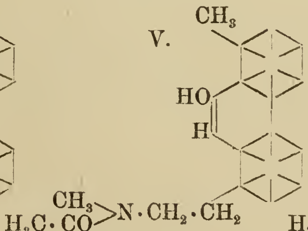
Abgabe zweier Wasserstoffatome in intensiv gelbrote Salze von quartären, schon durch NH_3 zu ungefärbten Carbinolbasen umgewandelten Didehydrobasen über, deren eingeführte Doppelbindung nach der Steigerung der optischen Aktivität in unmittelbarer Nähe eines bestehen bleibenden asymmetrischen C-Atoms anzunehmen ist. Das mit dem Chelidonin im optischen Verhalten übereinstimmende α-Homochelidonin enthält außer den beiden Methoxylgruppen eine Dioxymethylen-, eine Methylimid- und eine alkoh. Hydroxylgruppe und wird durch Essigsäureanhydrid bei mäßiger Wärme am Sauerstoff unter Erhaltung der optischen Aktivität, bei Siedehitze fast ausschließlich am Stickstoff unter Austritt von W., Ringsprengung und B. eines optisch inaktiven N-Acetylderivats acetyliert. Da die O Acetylverb. durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid nicht in das N-Acetylderivat überführt werden kann, dürfte die Ringsprengung bei Acetylierung in der Siedehitze zunächst zu einem Körper der Formel IV., weiter durch Wasserabspaltung über V. durch Autooxydation und Autoreduktion zu einem Körper der Formel VI. führen. Der noch nicht völlig durchgeführte Hofmannsche Abbau ergibt unter Erhaltung der mit * bezeichneten asymmetrischen C-Atome eine Methinbase der wahrscheinlichen Formel VII. und die Aufarbeitung des Didehydrochelidonins anscheinend unter Autooxydation und -reduktion eine freie Carbinolbase von der hinsichtlich der Stellung der Hydroxylgruppen sich an IV. anlehnenden Formel VIII.

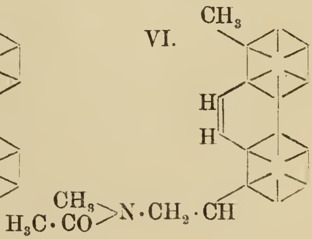
I.


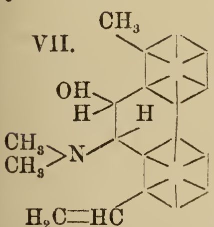
II.


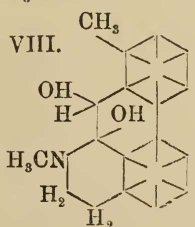
III.


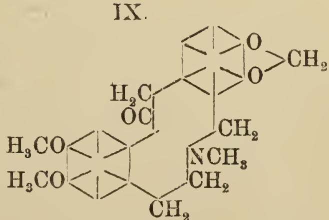
IV.


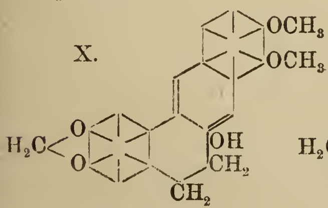
V.


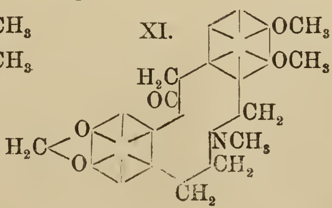
VI.


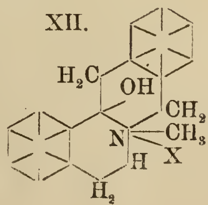
VII.


VIII.


IX.


X.


XI.


XII.


Die Stellung der Methylgruppe ist gemäß dem ähnlichen Aufbau der Alkaloide der Protopingruppe angenommen.

Das zur Protopingruppe gehörige *β-Homochelidonin* wird wie das isomere Kryptopin, dessen nahe Beziehungen zu dem Berberiniumhydroxyd (X.) in der Formulierung IX. zum Ausdruck gelangen, durch 4 Moleküle Mercuriacetat zu einem in h. W. mit schwach alkal. Rk. ll. Reaktionsprodukt oxydiert. Hiernach führt die Annahme, daß β-Homochelidonin von dem Kryptopin nur durch die relative Stellung der Dioxymethylen- u. der beiden Methoxylgruppen unterschieden sei, für das β-Homochelidonin zu der Formulierung XI., deren Wahrscheinlichkeit 1. durch die Überführung mittels $POCl_3$ in das mit dem Dihydroberberinmethochlorid identische Iso-β-homochelidonin und 2. durch die Reduktion zu Dihydro-β-homochelidonin und die Überführung des letzten in das mit dem Tetrahydroberberinmethochlorid übereinstimmende Chlorid der Isoverb. mittels $POCl_3$ gestützt ist. Das im pflanzlichen Organismus befremdende Entstehen eines Zehnerringes läßt sich durch eine Formulierung der allein in den Pflanzen gebildeten Salze entsprechend der Formel XII. befriedigend erklären. Der Name β-Homochelidonin ist zweckmäßig in Allokryptopin abzuändern. (Arch. der Pharm. **257**. 298—303. 4/10. 1919. Pharm. chem. Inst. der Univ. Marburg.) Manz.

Rinnosuke Shōji, *Studien über die Gerinnung. I. Über die Geschwindigkeit der Gelbildung und Hydrolyse des Gelatinesols.* Auf Grund eingehender Bestst. berechnet Vf. die Zähigkeitsänderungen der Gelatine η bzgl. der Zeit t in den Anfangsstadien der Erstarrung und η_i bzgl. der Zeit τ im Laufe der durch Erhitzen herbeigeführten Hydrolyse. Es ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\eta - \eta_i = \frac{\mu t}{1 + \frac{\mu}{\lambda} t} \text{ und } 2k\tau = \frac{1}{(\eta_i - \eta_{i\infty})^2} - \frac{1}{(\eta_{i^0} - \eta_{i\infty})^2}.$$

Darin bezeichnet μ die Zähigkeitszunahme im ersten Augenblicke der Gelbildung, die mit der Anfangskonz. an α-Glutin zunimmt, λ eine Konstante, die ebenfalls mit dieser Anfangskonz. wächst u. positiv oder negativ ist, je nachdem diese unterhalb oder oberhalb einer gewissen kritischen Konz. liegt. Wenn positiv, stellt λ den nach langer Zeit erst erreichten asymptotischen Wert der Zähigkeit dar; wenn λ negativ ist, erreicht die Gelbildung ihren Endpunkt nach einer endlichen Zeit, die durch den Ausdruck $t = \frac{\lambda}{\mu}$ gegeben ist. (Biochemical Journ. **13**. 227—38. Nov. [4/6.] 1919. Kyoto [Japan], Imp. Univ., Physiol. Inst.) Spiegel.

E. Biochemie.

Hugo Fischer, *Spezifische Assimilationsenergie.* Vf. macht auf verschiedene Erscheinungen im Gebiete der spezifischen Assimilationsenergie aufmerksam, die noch wenig gewürdigt zu sein scheinen und sich mit Hilfe neuzeitlicher Methoden (vgl. namentlich Willstätter) in mancherlei Richtung bearbeiten lassen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**. 280—85. 28/9. [14/7.] 1919.) Rammstedt.

1. Pflanzenchemie.

Eugen Seel, *Beiträge zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie der Aloe.* 2. Mitteilung. *Über Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Caroscher Säure.* (1. Mitteilung: vgl. Arch. der Pharm. **257**. 212; C. **1920**. I. 36.) Die durch Behandlung von *Aloin* mit Caroscher Säure in der Wärme erhaltenen Oxydationsprodd. bestehen etwa zur Häfte aus meist krystallisierbaren Abkömmlingen des Anthrachinons, von denen ein Methyltrioxyanthrachinon, zwei Methyltetraoxyanthrachinone und ein Methyltetrahydrotetraoxyanthrachinon isoliert werden konnten, und aus meist amorphen Abkömmlingen des Naphthalins. Die entstandenen Rk.-Prodd.

lassen sich, abgesehen von den in W. l. Oxydationsprodd., welche nach dem Ergebnis der Bromierung ein Gemenge zweier nicht isolierter Substanzen darstellen, trennen durch aufeinanderfolgende Extraktion in 1. die in Chlf. oder Ä. l. krystallisierenden hell- bis dunkelroten Verbb., die sich neben wenig des schon bekannten Methyltrioxyanthrachinons vom F. 223—224° zur Hauptsache aus zwei isomeren Methyltetraoxyanthrachinonen vom F. 185—190° u. 232—234° und einigen schwer faßbaren hydrierten Methyltri- und -tetraoxyanthrachinonen, wohl Zwischenprodd. zwischen Aloin und reinen Anthrachinonen, zusammensetzen, 2. die in hochprozentigem (90—96%ig.) A. l., in W. unl. und 3. die in verd. A. l. roten bis rotbraunen Prodd., die sich beide nach ihrer mangelnden Krystallisationsfähigkeit als den bei der Einw. von Alkalipersulfat auf Aloin entstehenden Puraloinen ähnliche Derivate des Naphthochinons darstellen, und 4. die in verd. A. unl. dunkelbraunen bis braunschwarzen, ebenfalls den Puraloinen ähnlichen Oxydationprodd., die sich zum geringen Teile durch längeres Kochen mit alkoh. Kalilauge in alkohollösl. hydrierte Methyltetraoxyanthrachinone überführen lassen. Aus dem *Aloetin* werden durch Behandlung mit Caroscher Säure im allgemeinen dieselben Oxydationsprodd. wie aus dem Aloin erhalten, wobei jedoch die Menge der Anthrachinonderivate (eines Methyltetraoxyanthrachinons) sehr hinter der Ausbeute an Naphthochinonderivaten zurückbleibt, welch letztere vielleicht nicht vollständig mit den aus dem Aloin gewonnenen Verbb. identisch sind. Auch hierdurch wird die Annahme gestützt, daß die Hauptmenge des Aloetins nicht aus Chrysaminsäure liefernden, bezw. solchen Substanzen besteht, in denen der Anthrachinonkern schon enthalten oder vorgebildet ist. Die Einwirkungsprodd. von Caroscher Säure auf das Rohharz bestehen neben geringen isolierten Mengen von Anthrachinonderivaten, die mit den aus Aloin und Aloetin analog hergestellten Verbb. übereinstimmen, überwiegend aus Naphthochinonabkömmlingen, hinsichtlich deren eine Übereinstimmung nur mit den analog aus dem Aloetin erhaltenen in konz. A. ll. Körpern feststellbar ist. Die dem Reinharze, das nach seiner geringen Menge und seinem von dem der übrigen Aloebestandteile durchaus abweichenden Verhalten eine Verunreinigung des Aloesaftes zu sein scheint, beigemengten harzartigen, in k. W. unl. Anteile der Aloe dürften somit zum größten Teil aus verharztem (aber dem Aloetin noch ziemlich nahe stehenden) Aloetin neben sehr wenig verharztem Aloin bestehen. *Emodin* ist durch Monosulfopersäure nicht glatt in Methyltetraoxyanthrachinon überführbar.

Nach dem Ergebnis der pharmakologischen Prüfung wirkt *Methyltrioxyanthrachinon* (*Emodin*) in Dosen von 0,2—0,4 g, in 3 stünd. Intervallen verabreicht, als sicheres Abführmittel ohne Nebenerscheinungen, die zuweilen bei Ermäßigung der obigen Dosen beobachtet wurden. *Methyltetraoxyanthrachinon* (*Oxyemodin*) ist in etwas erhöhter Dosis, 0,5 g von gleicher Wrkg. wie Emodin und kann wie dieses auch subcutan verwendet werden.

Experimentelles, gemeinsam mit **W. Scharf.** Zur Oxydation von Aloin mit Caroscher Säure gibt man zu einer mit Eis verd. Lsg. von 200 g Kaliumpersulfat in 800 g H_2SO_4 eine Lsg. von 30 g Aloin in W., verdünnt mit W. auf etwa 2 l, erwärmt auf dem Wasserbad in 6—7 Stdn. auf 90°, läßt erkalten, verdünnt mit dem 4-fachen Vol. W., wäscht aus und trocknet bei 90°. Aus dem in Chlf. oder Ä. l. Anteil der Oxydationsprodd. werden durch Eg. ein in h. Eg. l. Teil, *Methyltetraoxyanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_6$, vom F. 185—190°, rotes Pulver, unl. in W., Lg., wl. in Aceton, k. Eg., l. in A., Ä., Bzl., Toluol, CCl_4, Chlf. (mit rötlichgelber Fluorescenz), Alkalien (mit violettroter Farbe), konz. H_2SO_4 (mit rotvioletter Farbe), und ein isomeres *Methyltetraoxyanthrachinon* vom F. 232—234°, $C_{15}H_{10}O_6$, in Form von Krystallen aus Toluol erhalten. — *Methyltetraacetyltetraoxyanthrachinon*, $C_{15}H_6O_6(CH_3CO)_4$, aus den obigen Methyltetraoxyanthrachinonen, Natriumacetat, Essigsäureanhydrid, kleine, gelbe Krystalle aus Chlf.-Lsg. durch Lg., oder

aus Acetonalkohol durch W., F. 196—198°, ll in Ä., Essigester, Bzl., Chlf., Toluol, Aceton; durch Verseifung wird nur Methyltetraoxyanthrachinon vom F. 232—234° erhalten. — *Methyltetrabenzoyltetraoxyanthrachinon*, aus Methyltetraoxyanthrachinon, Benzoylchlorid in Pyridin, ockerfarbenes mikrokrystallinisches Pulver vom F. 224 bis 225°, aus dem durch Umkrystallisieren aus Eg. und Toluol ein gelbes, in k. Alkalien unl. Pulver der empirischen Zus. $C_{43}H_{26}O_{10}$ vom F. 236—238° erhalten wird; unl. in W., A., Lg., l. in Bzl., Toluol, h. Eg., ll. in Aceton, Chlf., sowie konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe. Durch Verseifung wird in jedem Falle unabhängig von dem Ausgangsprod. Methyltetraoxyanthrachinon vom F. 232—234° erhalten. Die durch Extraktion der mit Chlf. oder Ä. erschöpften Oxydationsprodd. mit 90—96%ig. A. und hinterher mit verd. A. gel. und durch Fällung der alkoh. Lsgg. mit W. gewonnenen amorphen roten bis rotbraunen Flocken sind nur in A., Eg., Phenol wl., schwärzen sich beim Erhitzen über 240° langsam unter allmählicher Zers.; ihre Zus. nähert sich der für Puraloin I angenommenen Formel. Aus dem in verd. A. unl. Rückstand wird durch Kochen mit starker alkoh. Lauge und Verdünnung mit W. ein rotbraunes Pulver, l. in Phenol, Pyridin, Eg., konz. H_2SO_4 und Alkalien erhalten, dessen Zus. der Formel $C_{15}H_{14}O_6$ = *Methyltetrahydrotetraoxyanthrachinon* nahe kommt. (Arch. der Pharm. **257**. 229—54. 4/10. [13/3.] 1919. Techn. Hochschule Stuttgart.) MANZ.

Eugen Seel, *Beiträge zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie der Aloe.* 3. Mitteilung. *Über Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Natriumsuperoxydhydrat.* (2. Mitteilung vgl. Arch. der Pharm. **257**. 229; vorst. Ref.) Der erwartete Abbau der Aloebestandteile durch Natriumsuperoxyd in alkal. Lsg. zu Emodin erfolgt nur in geringem Umfange, während der größere Teil einschließlich des Zuckerrestes erst durch Persulfat angegriffen wird. Bei mäßigem Erwärmen wss. Lsgg. von *Aloin* unter allmählicher Zugabe von Na_2O_2 und Abstumpfung des Alkalis mit verd. Säuren werden nur geringe Mengen *Emodin* neben wechselnden Mengen von, den Puraloinen nahestehenden, auch mittels der Bromsubstitutionsprodd. schwer faßbaren Nebenprodd. erhalten. Bei *Aloetin* beträgt die Ausbeute an Emodin nur 0,2—2,0%. Die etwas höhere Ausbeute an Emodin aus dem Rohharz läßt darauf schließen, daß die Anteile der Aloe, in denen der Anthrachinonkern enthalten oder vorgebildet ist, leichter verharzen u. dadurch wasserunlöslich werden als die übrigen Bestandteile der Aloe. Emodin selbst wird durch Na_2O_2 nicht weiter angebaut; die Einw. von Na_2O_2 kann jedoch zur Reinigung von Emodin und zur Trennung von Gemischen von Anthrachinonderivaten u. anderen durch die Einw. von CAROscher Säure auf Aloebestandteile gewonnener Verbb. benutzt werden. (Arch. der Pharm. **257**. 254—59. 4/10. [13/3.*] 1919. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule Stuttgart.) MANZ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Hermann von Guttenberg, *Untersuchungen über den Phototropismus der Pflanzen.* Vorläufige Mitteilung. I. Über die Abhängigkeit der phototropen Erscheinungen von der Größe der beleuchteten Fläche. Die Versuche wurden ausgeführt mit Koleoptilen von Avena sativa. Die Größe der beleuchteten Fläche ist von Einfluß auf das phototrope Verhalten der Koleoptilen; das Reizmengengesetz gilt auch für die Größe des beleuchteten Flächenstückes. Die Verdunklung der einen Hälfte läßt sich, bei gleicher Lichtintensität, durch doppelt solange Erhellung der unverdunkelten Hälfte ausgleichen. Durch entsprechend längere Beleuchtung der teilweise abgeblendeten Flanke gelingt es, die Wirkung einer kürzeren Beleuchtung der gegenüberliegenden, freien Seite zu kompensieren, so daß die Pflanze gerade bleibt; ferner, daß durch noch längere Beleuchtung der teilweise beschatteten Flanke die Krümmungen gegen diese zu stattfinden. Auch

hier ist also der Einfluß der Größe des beleuchteten Flächenstückes offensichtlich. Es kann angenommen werden, daß die phototropen Krümmungen aus dem Zusammenwirken aller Impulse resultieren, die von den gereizten lichtempfindlichen Elementen ausgehen.

II. Neue Versuche zur Frage nach der Art der Lichtperception. Zu diesen Verss. benutzte Vf. außer Avena-Koleoptilen, mit denen eine einwandfreie Entscheidung nicht herbeigeführt werden konnte, Coleus-Stengel, die sich wegen ihres quadratischen Querschnittes besser eigneten, u. durch die nachgewiesen wurde, daß die Pflanze die Strahlenrichtung nicht selbst percipiert, sondern durch Wahrnehmung von Intensitätsunterschieden zu den phototropen Krümmungen veranlaßt wird. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**. 299—310. 28/9. [15/7.] 1919. Berlin, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) Rammstedt.

Philipp Eisenberg, *Über Säureagglutination von Bakterien und über chemische Agglutination im allgemeinen.* III. Mitteilung. *Über die sogenannte chemische Agglutination.* (II. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 472; C. **1919**. III. 1066.) Im Anschlusse an die Vorgänge der Säureflockung wurden auch andere chemische Agenzien in die Unters. einbezogen, hauptsächlich verschiedene Salze. Neutrale Alkali- u. Mg-Salze flocken die meisten Bakterienarten nicht aus, Ba- u. Sr-Salze nicht oder schwach, Ca-Salze stärker. Die Flockbarkeit der einzelnen Bakterienarten u. Stämme ist von großem Einfluß auf das Ergebnis, so daß stark flockbare sogar durch NaCl oder KNO_3 ausgeflockt werden können. Verschiedene Schwermetallsalze, A., Formaldehyd, Vesuvin, Safranin flocken Bakterien in mehr oder weniger intensiver Weise aus, z. T., wie Kalialaun, in sehr hohem Grade. — Unabhängig von der verschiedenen Flockungskraft der einzelnen Flockungsmittel zeigen die einzelnen Arten der Typhus-Coli-Ruhrgruppe eine Abstufung der Flockbarkeit, die ungefähr konstant ist und mit der bei Säureflockung beobachteten übereinstimmt, von Typhus zu Paratyphus zu Coli zu Ruhr abnehmend.

Das flockbare Substrat der Bakterien hält Vf. mit Wahrscheinlichkeit als Kolloidgemisch für ein Aggregat verschiedener Teilsubstrate, deren wechselnder Gehalt u. eventuelle Zustandsänderungen die nach Arten u. Stämmen variierende Flockbarkeit bedingen und die Eigentümlichkeiten der Rk. mit verschiedenen Flockungsmitteln erklären können. — Während das Substrat der spezifischen Serumagglutination ein durch Salze flockbarer Kolloidkomplex aus Bakteriensubstanz u. Serumsubstanz ist, besteht dasjenige der Säure-, bezw. chemischen Agglutination lediglich aus Bakteriensubstanz. So werden auch Säure- und Serumflockbarkeit durch verschiedene Eingriffe nicht immer gleichmäßig beeinflußt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 561—81. 31/10. 1919. [Anfang Juli 1918.] Tarnów, K. u. K. bakteriol. Feldlab. Nr. 79.) Spiegel.

H. P. Kaufmann, *Über die desinfizierende Wirkung der Benzoesäure.* I. Mitteilung. In Gemischen von Benzoesäurelsg. und Bakterienaufschwemmungen ließ eine Konz. von 0,05% Benzoesäure auf *Staphylokokken* in Traubenzucker-Pepton-Liebig-Nährlsg. bei Zimmertemp. in 7 Tagen keine deutliche Wrkg. erkennen. Bei 0,1% erfolgte völlige Abtötung in 5—6 Tagen, bei 0,2% in 2 Tagen, bei 0,25% schon in 24 Stdn. Wesentlich empfindlicher sind *Diphtheriebacillen* in Traubenzucker-Pferdefleischbrühe. Hier töten 0,15% Benzoesäure schon in 10 Stdn. und noch 0,05% in 5 Tagen. An Seidenfäden vorsichtig angetrocknete Diphtheriebacillen zeigten nach Einw. von Benzoesäurelsg. von 0,1% nach $1\frac{1}{2}$ Stdn., von 0,3% schon nach 30 Min. bei 37° kein Wachstum mehr. Deutliche Schwächung des Wachstums war auch bei Staphylokokken in Nährlsg. schon bei 0,05% festzustellen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 581—90. 31/10. 1919. Jena, Hygien. Inst. d. Univ.) Spiegel.

H. P. Kaufmann, *Über die desinfizierende Wirkung der Benzoesäure.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 581; vorst. Ref.) In Verss. an Staphylokokken und Sporen des Bac. HOFFMANN, einer Erdbacillenart, an Seidenfäden angetrocknet, zeigte sich eine beträchtliche Erhöhung der Desinfektionskraft von Wasserdampf durch mitverdampfte Benzoesäure. Die baktericide Kraft der Dämpfe einer zum Sieden erhitzten 2,5%ig. Benzoesäurelsg. ist derjenigen einer Carbolsäurelsg. von gleicher Konz. ebenbürtig, obwohl das Phenol mit Wasserdämpfen sich viel leichter verflüchtigt. Selbst bei 37° mit Benzoesäure gesättigter Wasserdampf, in dem die Säure weder durch den Geruch, noch durch den Geschmack festgestellt werden kann, tötete Diphtheriebacillen an Seidenfäden stets in 12, Staphylokokken mit Sicherheit erst in 24 Stdn. Bei 32° ist die Wrkg. schwächer. Da bei Inhalationen wohl Dämpfe bis 60° in Frage kommen, wäre eine praktische Anwendung in dieser Form aussichtsvoll. In einem Versuchsapp., in dem die Testbakterien einem strömenden Gemisch von Luft und mit Benzoesäure beladenen Wasserdämpfen ausgesetzt wurden (Abb. im Original), wurden Staphylokokken bei 42° und 15 Min. in der Entw. gehemmt, bei 45° und 30 Min. abgetötet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 590—601. 31/10. 1919. Jena, Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

C. Neuberg und **F. F. Nord**, *Die phytochemische Reduktion der Ketone. Biochemische Darstellung optisch-aktiver sekundärer Alkohole.* Nach anfänglichen Mißerfolgen (vgl. NEUBERG und LEWITE, Biochem. Ztschr. **91**. 257; C. **1919**. I. 174) ist es doch in vielen Fällen gelungen, allerdings weit schwieriger, langsamer und unvollständiger, als bei den isomeren Aldehyden, sowohl aliphatische, wie aromatische Ketone durch gärende Hefe zu den entsprechenden sekundären Alkoholen zu reduzieren. Dazu sind stets beträchtliche Mengen Hefe erforderlich, meist 200 g und ebensoviel Zucker auf 10—15 g Keton u. nach Aufzehrung des Zuckers nochmaliger Zusatz der gleichen Mengen. Die Mischungen wurden zunächst bei Zimmertemp. unter häufigem und kräftigem Umschütteln aufbewahrt, nach Abflauen der Gärung in einen Brutschrank von 37° gestellt. Es wurden erhalten aus *Methyläthylketon sek. n-Butylalkohol*, aus *Methyl-n-propylketon Methyl-n-propylcarbinol*, aus *Methyl-n-hexylketon sek. Octylalkohol* (Caprylalkohol), aus *Methylnonylketon Methylnonylcarbinol*, aus *Acetophenon Methylphenylcarbinol.* Die in nicht mehr als 10% Ausbeute entstehenden Alkohole waren stets optisch-aktiv, und zwar stets nur in einer optischen Form, wobei teilweise beträchtlich höhere Drehungswerte, als die bisher bekannten, erreicht wurden. Die Trennung von unverändertem Keton mußte in allen Fällen auf chemischem Wege bewirkt werden. Als Nebenprod. werden stets nicht unerhebliche Mengen *Acetaldehyd* erhalten, vielleicht das Oxydationsäquivalent für den Hydrierungsvorgang.

d-sek.-Butylalkohol, $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, Kp. 99—100°, D. 0,808, $[\alpha]_D = +3,34°$. — *d-Methylpropylcarbinol*, $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$, Kp. 117 bis 119°, D. 0,810, $[\alpha]_D^{16} = +6,3°$. — *d-Caprylalkohol*, $C_8H_{18}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_{13}$, Kp. 177—179°, α_D^{16} im 1 dm-Rohr $= +2,85°$. — *d-Methylnonylcarbinol*, $C_{11}H_{24}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_9H_{19}$, Kp. 228—229°, α_D^{16} im 1 dm-Rohr $= +2,95°$. — *l-Methylphenylcarbinol*, $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, Kp. 202—204°, α_D^{16} im 0,5 dm Rohr $= -8,01°$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2237—48. 13/12. [31/10.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

C. Neuberg und **F. F. Nord**, *Phytochemische Reduktion von Diketonen.* Die Reduktion durch gärende Hefe geht bei Diketonen noch leichter vor sich als bei den einfachen Ketonen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2237; vorst. Ref.) *Diacetyl* wird mit großer Leichtigkeit und ca. 35% Ausbeute in linksdrehendes 2,3-Butylenglykol verwandelt, *Benzil* in der Hauptsache in *Benzoin*, vorwiegend die inaktive Form neben kleinen Mengen der linksdrehenden. Weitergehende Reduktion gelang

weder mit diesem, noch mit Benzil als Ausgangsmaterial. In beiden Fällen war wieder verstärkte Bildung von *Acetaldehyd* nachweisbar. — *l-Butylenglykol-2,3*, $C_4H_{10}O_2 = CH_3\cdot[CH(OH)]_2\cdot CH_3$, Kp. 181—182°, α_D im 1 dm-Rohr = —2,4°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2248—54. 13/12. [31/10.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exper. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

Friedrich Schumann-Leclercq, *Duodenalsaftuntersuchung bei Typhusrekonvaleszenten und Dauerausscheidern.* Bei Typhusrekonvaleszenten u. Dauerausscheidern wurde der nach einem Frühstück entnommene Duodenalsaft auf Typhusbacillen untersucht. In 17 Fällen enthielten Stuhl u. Gallen Bacillen, in 11 Fällen nur der Stuhl, in 4 Fällen nur die Galle, und in 13 Fällen wurden weder in der Galle, noch im Stuhl oder Urin Bacillen gefunden. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1074 bis 1075. 30/10. 1919. Wien, Kriegsspital II.) BORINSKI.

Walther Schmid, *Über Kontaktinfektionen mit Paratyphus B.* Bericht über eine 10 Fälle betreffende Hausepidemie von Paratyphus-B-Erkrankungen, bei der wahrscheinlich eine durch Nahrungsmittel infizierte Bacillenausscheiderin als die primäre Infektionsquelle auftrat, u. bei der sämtliche Erkrankungen durch Kontaktinfektion von Mensch zu Mensch entstanden sind. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1345—47. 21/11. 1919. Klagenfurt, Kärnter. Landesirrenanstalt.) BORINSKI.

Hermann Schmitz, *Bakteriologische Untersuchung von operativ entfernten Tonsillen.* Aus Unters. von 200 Tonsillen hält Vf. für erwiesen, daß diese nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch im tiefen Innern fast stets Krankheitskeime beherbergen, vor allem die gewöhnlichen Eitererreger u. unter diesen an erster Stelle Streptokokken, die häufig nur oder vorwiegend anaerob wachsen, daß sie also einen ständigen Infektionsherd bilden. Bemerkenswert ist der häufige Befund von *Bac. hastilis*, oft in großer Menge, stets in Gemeinschaft mit Staphylo- und Streptokokken und anderen Keimen, namentlich auch in Material von entzündlichen, mit Gangrän oder Fäulnis verbundenen Eiterungsprozessen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 538—40. 31/10. 1919. Bakteriol. Unters.-Anstalt.) SPIEGEL.

Ludwig Bitter, *Über Botulismus.* Beschreibung von 3 Vergiftungen durch den Bacillus Botulinus, von denen die erste eine, die zweite vier und die dritte drei Personen betraf. Veranlassung der ersten und dritten Vergiftung waren sauer eingelegte (marinierte) Heringe, die zweite war durch Schinken bedingt. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1300—2. 20/11. 1919. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

V. Galippe, *Widerstandsfähigkeit der intracellulären Bestandteile gegenüber gewissen chemischen Substanzen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 348; C. **1919**. III. 169.) Wie gegen hohe Temp., sind die natürlichen Mikrozymen der tierischen Zellen auch gegen chemische Einflüsse recht widerstandsfähig. Weder Glycerin, noch A. oder Chlf. töten sie ab, ebensowenig längere aseptische Aufbewahrung. Alle diese Einflüsse können nur eine Abschwächung oder zeitweilige Aufhebung der Aktivität bewirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 515—18. 15/9. [8/9.*] 1919.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Maurice Herlant, *Neue Untersuchungen über die hindernde Wirkung von Molluskensamen auf die Befruchtung des Seeigeleies.* In Bestätigung einer Beobachtung von GODLEWSKI (Arch. f. Entwicklungsmech. **33**), daß Beimengung der Samen von Chaetopterus oder Dentalium zu den Samen von Paracentrotus lividus die Befruchtungsfähigkeit des letzten nach kurzer Berührung hemmt, konnte Vf. schon früher (Anat. Anz. **42**) sie auf die Samen einer ganzen Reihe von Mollusken erweitern. Es konnte ferner jetzt bei Verss. mit Mytilus festgestellt werden, daß diese Wrkg. auf einer Agglutination beruht, bedingt durch Kombination einer in den Samen von Mytilus enthaltenen thermostabilen Substanz mit einer schon durch

Erhitzen auf 60° zerstörbaren in Paracentrotussamen. Die zweite findet sich auch in Sabellariasamen, so daß durch diese die Hemmungswrkg. der Mytilussamen aufgehoben werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 519—20. 15/9. [1/9.*] 1919.) SPIEGEL.

H. Thoms und **Franz Müller**, *Über die Verwendung gehärteten Walfischfettes in der Nahrungsmittelindustrie.* Die Unterss. der Vff., insbesondere die Ergebnisse eines von **Müller** ausgeführten Stoffwechselvers. am Menschen zeigen, daß ein bei etwa 37° schmelzender gehärteter Walfischtran vom Menschen genau so gut wie Butterfett verwertet wird. Vorausgesetzt, daß in dem betreffenden Fette keine die Gesundheit schädigenden Bestandteile vorhanden sind, dürfte gegen die Verwendung der aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure bestehenden Fette vom F. 36—37° nichts einzuwenden sein. Die Ergebnisse des Stoffwechselvers. werden in Tabellen zusammengefaßt gegeben (vgl. Vff., Arch. f. Hyg. **84**. 54; C. **1915**. I. 1273). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **38**. 194—98. 15/10. [8/8.] 1919. Berlin.) RÜHLE.

Rosamund Evelyn Barnes und **Eleanor Margaret Hume**, *Der relative antiskorbutische Wert von frischer, trockener und erhitzter Kuhmilch.* (Vgl. CHICK, HUME u. SKELTON, Biochemical Journ. **12**. 131; C. **1918**. II. 977.) Bei Ersatz der Rohmilch in der Ernährung junger Meerschweinchen durch Trockenmilch in gleichwertigen Mengen konnte nach Verss. von BARNES das Auftreten von Skorbut nicht verhindert werden. Dabei war das Alter der Trockenmilch ohne Bedeutung. Ähnliches fand HUME bei Affen. Hier konnte frische Milch bei jungen Tieren von 2 bis 3 kg Gewicht noch nicht in Mengen von 50—75 ccm, wohl aber in solchen von 100—150 ccm täglich den Skorbut verhindern, während von Trockenmilch hierzu wenigstens die 250—350 ccm entsprechende Menge erforderlich war. Skorbut, der sich bei Darreichung von Trockenmilch entwickelt hatte, konnte in mehreren Fällen beseitigt werden, als diese durch die entsprechende oder sogar durch eine geringere Menge Frischmilch ersetzt wurde. Übrigens zeigte sich bei diesen Verss. ein höherer antiskorbutischer Wert der sommerlichen als der winterlichen Frischmilch, was auf die Verschiedenheiten in der Fütterung zurückgeführt wird. — Die wachstumsfördernden Eigenschaften der Milch scheinen durch den Trocknungsprozeß keine Schädigung zu erfahren. — Wenn bei der Säuglingsernährung Trockenmilch verwendet wird, sollte eine besondere antiskorbutische Nahrung hinzugegeben werden. Dazu empfehlen sich besonders rohe Säfte von Orangen, schwedischen Rüben oder Tomaten. Von den letzten haben sich auch die in verzinnten Büchsen konservierten als geeignet erwiesen. (Biochemical Journ. **13**. 306—28. Nov. [19/8.] 1919. LISTER Inst., Dep. of Exp. Pathol.) SPIEGEL.

A. Vautrin, *Die Ermüdung und ihre Berücksichtigung beim industriellen Arbeitsvorgang.* Das Wesen der Ermüdung wird erklärt als Entstehung von Ermüdungsstoffen im Körper, die auf das Nervensystem eine narkotisierende Wrkg. ausüben. Diese Ermüdungsstoffe bilden sich als Verbrennungsprodd. (Kohlensäure u. andere Säuren) von Kohlenhydraten, die in den Muskeln, Nerven und Gehirn verbrannt werden, wohin sie mit dem Blutstrom gebracht werden. Die Wrkg. der Ermüdung besteht im Nachlassen der Arbeitsleistung und Vergrößerung der Unfallgefahr. Einem jeden Arbeiter und jeder Arbeit ist eine bestimmte Ermüdungsgrenze eigentümlich, die durch wissenschaftliche Methoden objektiv festgestellt werden kann. Der Eintritt der Ermüdungsgrenze wird je nach Umständen beschleunigt oder verzögert. Es wird nun untersucht, in welcher Weise persönliche Eigenschaften des Arbeiters, der Arbeitsvorgang, die Arbeitszeit, die Arbeitspausen und die äußeren Arbeitsbedingungen hemmend oder beschleunigend auf den Eintritt der Ermüdungsgrenze einwirken. (Technik u. Wirtschaft **12**. 748—58. November. 854—66. Dezember 1919. Mannheim.) NEIDHARDT.

Alexander Nathansohn, *Die physiologische Verbrennung als elektrolytischer Oxydationsprozeß.* Die Atmung hängt zum mindesten in ihrer Intensität in hohem Maße von der Struktur des Protoplasmas ab. Das Charakteristische der Protoplasmastruktur besteht darin, daß in ihm Teile von ungleicher Beschaffenheit aneinander grenzen und ein ungeheuer großes Oberflächensystem bilden. Auf diesem geht die physiologische Verbrennung vor sich. Im Protoplasma spielen Stoffwechselvorgänge eine Rolle, die im Endergebnis auf die Oxydation organischer Substanzen durch Luftsauerstoff hinauslaufen, in deren Reaktionskette aber als Zwischenglied die elektrolytische Wasserzersetzung eingeschaltet ist. Die Oxydation erfolgt unmittelbar durch nascierenden Sauerstoff, die Sauerstoffbindung durch nascierenden Wasserstoff. Aus der bekannten Reaktionsgeschwindigkeit der elektrolytischen Oxydation des Hydrochinons läßt sich der Schluß ziehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der organischen Säuren usw. mit dem Elektrolytsauerstoff, namentlich bei Mitwrkg. von Enzymen u. Fe-Ionen, groß genug ist, um die Intensität des Atmungsprozesses verständlich zu machen. Das ist dadurch möglich, daß an Stelle des trägen Luftsauerstoffs der aktionsfähige Sauerstoff aus der Elektrolyse des W. tritt. (Naturwissenschaften **7**. 909—12. 28/11. 1919. Dresden.) BORINSKI.

Ernst Stettner, *Anregung rückständigen Wachstums durch Röntgenstrahlen.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß es mit Hilfe von Röntgentiefenbestrahlung gelingt, die Ossifikation anzuregen, selbst wenn ein hochgradiges Zurückbleiben vorliegt, und den Wachstumsrückstand von Jahren innerhalb weniger Monate auszugleichen. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1314. 14/11. 1919. Erlangen, Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

Eugen Rosenthal, *Weitere Erfahrungen über die Behandlung der Leukämie mit Tiefenbestrahlung.* Die Tiefenbestrahlung stellt in der Therapie der Leukämie ein sehr verläßliches und energisch wirksames Verf. dar. Sehr günstigen Erfolgen stehen aber auch Mißerfolge (12%) Mortalität) gegenüber. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1113—16. 24/11. 1919. Budapest, I. mediz. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

Ernst Freund und **G. Kaminer**, *Über carcinolytische organische Säuren.* Das n. Serum u. n. Gewebe besitzen eine organische Fettsäureverbindung, die Carcinomzellen zu zerstören vermag. Diese Säure ist als Schutzsubstanz der n. Zellen anzusehen. Vff. nennen sie „Normalsäure“. Das Carcinomserum u. Carcinomgewebe weist vor allem den Mangel dieser Normalsäure auf und enthält an ihrer Stelle eine ungesättigte Fettsäureverbindung. Diese dient als Schutzsubstanz der Carcinomzellen und wird als „Carcinomsäure“ bezeichnet. Von der Normalsäure ist eine mindestens zehnfach größere Menge als von der Carcinomsäure zur Neutralisation erforderlich. Da es mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, erheblichere Mengen der Normalsäure zu gewinnen — 5 Liter Serum liefern ca. 0,1 g der Säure —, so wurde versucht, diese durch eine synthetisch herstellbare Säure zu ersetzen. Bei entsprechenden Verss. erwiesen sich Oxalsäure u. Malonsäure als unwirksem, Bernsteinsäure als wirksam, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure unwirksam, erst die Korksäure wieder wirksam, worauf sich Azelain- und Sebazinsäure wieder unwirksam zeigten. Diese Ergebnisse und weitere Verss. führten zu der Annahme, daß der CH_2-Gruppe ein bestimmender Einfluß auf die carcinolytische Wrkg. zukommt. Tatsächlich zeigte auch die Dekamethylendicarbonsäure sich fähig, Carcinomzellen zu zerstören. Es ließ sich ferner feststellen, daß Bernsteinsäure in einer Minimalkonz. von ca. 0,05%, Korksäure in einer Minimalkonz. von 0,01%, Dekamethylendicarbonsäure in einer Minimalkonz. von 0,005% Carcinomzellen zerstörte, so daß von einem Parallelismus der Wirkungszunahme u. der Zahl der unpaaren (C_2H_4)-Gruppen gesprochen werden kann. Gelegentlich von Unterss. über die Carcinomsäure, die sich im Gegensatz zur Normalsäure als eine ungesättigte Fettsäureverbindung erwies, wurde das Schutzvermögen sterisch verschiedener Fettsäuren

gegenüber Carcinomzellen untersucht. Es wurde gefunden, daß von isomeren Säuren nur jene Säuren den Carcinomzellen Schutz verleihen, bei denen 2 COOH-Gruppen in naher Stellung zueinander und zu einem C-Atom angenommen werden müssen. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1105—7. 13/11. 1919. Chem. Lab. d. Krankenanstalt „Rudolf-Stiftung".) Borinski.

Paul Habetin, *Studien über Nucleinwirkung. I. Pyrogene Wirkung.* Vf. berichtet über Beobachtungen, die nach Injektionen von Natrium nucleinicum gemacht wurden. Um die Injektion völlig schmerzfrei zu gestalten, wurde anfangs ein Zusatz von Cocain u. Alypin versucht, doch zeigte sich bald die Tatsache, daß dann der biologische und der pyrogene Effekt und somit auch die Heilwrkg. bedeutend herabgesetzt wurde. Sechs bis acht Stdn. nach der Injektion beginnt die Körpertemp. zu steigen und erreicht nach 10—12 Stdn. ihr Maximum, um dann ziemlich steil wieder abzufallen. Die erreichte Höchsttemp. war je nach der Erkrankung bei gleicher Nucleindosis eine verschiedene. Einzelne Krankheitsgruppen zeigten eine auffallende Übereinstimmung bezüglich der durch das Nuclein bewirkten Fiebererscheinungen. In Tabellen sind diese Krankheiten zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß nicht nur in bezug auf die erreichte Höchsttemp., sondern auch hinsichtlich des Fieberverlaufes annähernde Übereinstimmung bei wiederholter Injektion derselben Dosis von Natrium nucleinicum bei demselben Individuum herrscht. Die Höhe der Rk. erweist sich als abhängig von der Höhe der einverleibten Dosis und von einem individuellen Faktor, der in seiner Art ein Maß der „Konstitution" bildet. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1061—64. 30/10. 1919. Wien, I. med. Abteilung des Krankenhauses Wieden.) Borinski.

Paul Habetin, *Studien über Nucleinwirkung. II. Nucleininjektionen bei Malaria.* (Vgl. Wien. klin. Wchschr. **32**. 1061; vorst. Ref.) Subcutane Injektionen von Natrium nucleinicum haben sich als ein zur Aktivierung latenter Malariafälle geeignetes, für den Organismus unschädliches Mittel bewährt. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1091—92. 6/11. 1919. Wien, I. med. Abteilung des Krankenhauses Wieden.) Borinski.

Friedrich Loeffler, *Der Wert des Humanols für die Chirurgie.* Unter Humanol wird nach dem Vorschlag von Holländer ausgelassenes Menschenfett verstanden. Es wird aus operativ gewonnenem Fettgewebe (Bauchfett, Netzfett, Lipome) durch Säuberung von Bindegewebe, mehrstdg. Wässern u. dreistundenlanges Auskochen hergestellt. Das so gewonnene flüssige Fett (Humanol) wird durch einen sterilen Glastrichter, in den man ein steriles Mulläppchen legt, in ein anderes steriles Glasgefäß gegossen. Man erhält so ein steriles, vollständig klares, flüssiges Fett. Die Konsistenz des Humanols ist bei gewöhnlicher Temp. fl. Erst bei 7° wird es fester und nimmt Salbenkonsistenz an. Eine mit der Ernährung zusammenhängende Verschiedenheit der Konsistenz des Humanols konnte nicht festgestellt werden. Die Farbe schwankt anscheinend nach dem Alter des Patienten zwischen einem hellgoldgelben und etwas dunkleren Ton. Der Geruch ist ein eigenartig süßlicher. Die Rk. ist neutral. Mkr. betrachtet, ist es eine homogene Masse. Beim Stehen in einer etwas kälteren Temp. (ca. 15°) tritt durch Ausfall von Fettsäurekrystallen eine Trübung auf, die beim Erhitzen im Wasserbad auf Körpertemp. sofort verschwindet. Das Humanol wird innerhalb von 5—7 Tagen nach Injektion unter die Haut vollständig resorbiert, ohne die geringsten Spuren von Entzündungserscheinungen hervorzurufen. Infolge dieser Resorbierbarkeit ist die Verwendung des Humanols zu plastischen Zwecken nicht geeignet, Mischungen mit tierischen und pflanzlichen Fetten höheren Schmelzgrades sind insofern unzweckmäßig, als das Humanol resorbiert wird, der andere Fettbestandteil dagegen als Fremdkörper wirkt und zur Abstoßung gelangen kann. Sehr gute Resultate zeigt die Anwendung des Humanols bei der Isolierung von gelösten Sehnen und Nerven, um Wiederverwach-

sungen zu vermeiden. Besonders gute Erfahrungen wurden bei Schädigungen der Gelenke gemacht. Ferner hat sich *Jodoform-Humanol* an Stelle von Jodoformglycerin gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1290—91. 7/11. 1919. Chirurg. Klinik. Halle a/S.) BORINSKI.

A. Reinhart, *Die Behandlung der chronischen Gelenkerkrankungen mit Sanarthrit Heilner.* Bericht über Erfahrungen mit dem von HEILNER aus Tierknorpeln hergestellten, Sanarthrit genannten Präparat. Die chemische Zus. desselben ist unbekannt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Das Sanarthrit HEILNER verursacht bei einem Teil der Fälle chronischer Gelenkerkrankungen nach den ersten Injektionen eine frappante Besserung, die jedoch meist vorübergehend ist und nur Stdn. oder Tage anhält. In einzelnen Fällen ist ein dauernder Erfolg zu erzielen. Das Präparat hat zuweilen unangenehme Nebenwirkungen. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1351—55. 4/12. 1919. Kiel, Med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Ernst Friedr. Müller, *Die Bedeutung des Caseins in der Milchtherapie.* Vf. hat ebenso wie LINDIG (vgl. Münch. med. Wchschr. **66**. 921; C. **1919**. III. 834) versucht, festzustellen, welche Bestandteile der Milch als therapeutisch wirksam anzusehen sind. Einspritzungen von 3%ig. Casein zeigten im Prinzip ähnliche, aber schwächere Wrkgg. auf gleichartige Krankheitszustände als reine, entfettete Milch. Weiter ließ sich feststellen, daß die isolierten Milchbestandteile in ihren Wrkgg. bei parenteraler Zufuhr denen des Caseins sehr ähnlich waren. Die Intensität der Milchwrkg. wurde jedoch nie erreicht. Caseinfreie Milch (Herst. P. BEIERSDORF & Co., Hamburg) ergab besonders auf gonorrhoische Prozesse ganz ähnliche Wrkgg. wie die Caseinlsgg., die beide im Prinzip, sowie in der Art ihrer Wrkg. auf den Organismus wieder den Milchinjektionswrkgg. nahestanden, ohne jedoch deren Intensität je zu erreichen. Aus diesen Beobachtungen wird der Schluß gezogen, daß es sich bei der parenteralen Zufuhr von Milch oder deren Bestandteilen nicht um spezifische Wrkgg. bestimmter Faktoren, sondern um einen reinen Fremdkörperreiz handelt. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1233. 24/10. 1919. Hamburg. Eppendorf.) BORINSKI.

Hauptmann, *Erfahrungen aus der Behandlung der Epilepsie mit Luminal. Zusammenfassender Bericht über die Beeinflussungsmöglichkeit epileptischer Zustände durch Luminal.* Seine Wrkg. beruht auf der Herabsetzung der Erregbarkeit der Hirnwände. Eine Einw. auf den epileptischen Krankheitsprozeß ist nicht zu erwarten und findet auch nicht statt. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1319—21. 14/11. 1919. Freiburg. Psychiatr. u. Nervenklinik der Univ.) BORINSKI.

Walter Freund, *Nebenerscheinungen des Nirvanols.* Es werden drei Fälle beschrieben, in denen nach Verabreichung von Nirvanol zum Teil schwere Störungen beobachtet wurden. Es traten ödemartige Schwellungen und Exantheme im Gesicht auf. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1388—89. 11/12. 1919. Bad Reinerz.) BORINSKI.

Felix Deutsch, *Die intravenöse Urotropinbehandlung des akuten Gelenkrheumatismus.* Zur Behandlung des akuten Gelenkrheumatismus haben sich intravenöse Injektionen 30%ig. Urotropinlsgg. gut bewährt. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1086—91. 6/11. 1919. Wien. II. medizinische Abteilung des Krankenhauses Wieden.) BORINSKI.

Max Henius, *Die Behandlung schmerzhafter Mastdarmerkrankungen mit Eukupin.* Eucupinum basicum hat sich in Form von Zäpfchen (2%) bei schmerzhaften Erkrankungen des Mastdarmes gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1364—65. 4/12. 1919. Berlin.) BORINSKI.

Paul Kaufmann, *Über die Wirkung von Methylenblau bei Malaria.* Eine Bestätigung der Befunde von MAYER (vgl. Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1052; C. **1919**. III. 892) bzgl. der günstigen Wrkg. von Methylenblau bei Malaria quartana. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1365. 4/12. 1919. Lugano.) BORINSKI.

Fabry, *Über Behandlung der Syphilis mit Silbersalvarsan.* Es wird über sehr günstige Erfahrungen mit Silbersalvarsan berichtet. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1358—60. 4/12. 1919. Dortmund. Hautklinik der städt. Krankenanst.) Borinski.

J. H. Rille und **R. Frühwald**, *Die Behandlung der Syphilis mit Silbersalvarsannatrium.* Die Einw. des Silbersalvarsans auf klinische u. serologische syphilitische Erscheinungen erfolgt rascher, als bei der üblichen kombinierten Neosalvarsanbehandlung. Obwohl das Präparat nur $^3/_8$ des As-Gehaltes von Altsalvarsan besitzt, tritt die Wrkg. schon bei bedeutend geringeren Dosen ein, als bei anderen Salvarsanpräparaten notwendig sind. Das Mittel wird im allgemeinen gut vertragen; schwere Schädigungen wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1226—28. 24/10. 1919. Leipzig. Dermatologische Klin. d. Univ.) Borinski.

Otto Sinn, *Über Neurorezidive nach reiner Salvarsan- und Silbersalvarsanbehandlung.* Beschreibung von 5 Fällen, in denen nach reinen Altsalvarsankuren Rezidive des Nervensystems auftraten. Besonders bemerkenswert ist einer dieser Fälle, weil ihm eine kräftige Silbersalvarsankur vorausgegangen war, u. ein Neurorezipiv nach Anwendung des Kolleschen Mittels bisher nur einmal gesehen worden ist. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1228—30. 24/10. 1919. Bonn. Univ.-Hautklinik.) Borinski.

G. L. Dreyfus, *Nebenwirkungen des Silbersalvarsans.* Vf. gibt Allgemeinvorschriften für die Behandlung mit Silbersalvarsan u. bespricht die bisher beobachteten Nebenwrkgg., die nach den übereinstimmenden Beobachtungen aller Autoren nie schwerwiegend waren. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1293—96. 20/11. 1326—28. 27/11. 1919. Frankfurt a. M., Abtlg. u. Poliklinik f. Nervenkranke im Städtischen Krankenhaus.) Borinski.

Oskar Rosenthal, *Über dringliche Gefahren bei der gebräuchlichen ärztlichen Sauerstoffanwendung.* Vf. hat bereits früher auf die Gefahren, die durch Verwechslung der zur Einatmung dienenden Sauerstoffbehältern mit anders gasgefüllten Behältern entstehen können, u. die Notwendigkeit, das Gas vor Gebrauch durch einen glimmenden Holzspan zu prüfen, hingewiesen. Er teilt nunmehr einen neu beobachteten Fall mit, in dem statt Sauerstoff N zum Einatmen verwendet und hierdurch eine schwere Gesundheitsschädigung herbeigeführt wurde. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1169. 10/10. 1919.) Borinski.

Adolf Mayrhofer und **Karl Meixner**, *Ein Fall von Vergiftung durch kohlensaures Barium.* Beschreibung eines durch Genuß reichlicher Mengen von Bariumcarbonat herbeigeführten Vergiftungsfalles mit tödlichem Ausgang. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1068—71. 30/11. 1919. Wien, Gerichtl.-medizin. u. Pharmakolog. Inst. der Univ.) Borinski.

C. Römer, *Pupillenveränderung bei der Veronalvergiftung.* In 12 beobachteten Fällen von Veronalvergiftung konnte eine Pupillenveränderung, nämlich das ophthalmologischerseits als Hippus bezeichnete Phänomen, welches in spontanen rhythmischen Bewegungen besteht, festgestellt werden. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1305—6. 20/11. 1919. Hamburg, Innere Abtlg. des allgemeinen Krankenhauses St. Georg.) Borinski.

Charlotte Jacob, *Über Nirvanolvergiftung.* Beschreibung von Vergiftungserscheinungen nach Nirvanol. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1331—33. 27/11. 1919. Königsberg, Univ.-Nervenklinik.) Borinski.

Wandel, *Über Nitrobenzolvergiftung im Felde.* Beschreibung einer wahrscheinlich durch Genuß von Nitrobenzol herbeigeführten schweren Erkrankung. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1267. 31/10. 1919. Leipzig.) Borinski.

K. Bohland, *Nitrobenzolvergiftung durch Einatmen eines Läusemittels.* Nach Verwendung einer nitrobenzolhaltigen Mischung zum Einreiben des Kopfes als

Läusemittel wurden schwere Krankheitserscheinungen beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1388. 11/12. 1919. Bonn, Johanniterkrankenhaus.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Hans Heller, *Über die Geruchstheorie von Teudt.* Die von TEUDT (Biol. Zentralblatt **33**. Nr. 12) aufgestellte *Geruchstheorie* wird auf Grund chemischer und physiologischer Erwägungen in der vorliegenden Fassung als unhaltbar abgelehnt. (Biol. Zentralblatt **39**. 364—70. 31/8. 1919; Sep. v. Vf.) STEINHORST.

Hans Heller, *Über eine neue Theorie von Duft und Geruch.* (Vgl. Biol. Zentralblatt **39**. 364; vorst. Ref.) Die TEUDTsche Theorie wird erläutert und als unhaltbar abgelehnt. (Dtsch. Parfümerieztg. **5**. 239—41. 25/11. 1919.) STEINHORST.

James Argyll Campbell, *Stickstoffverteilung im Harn der Rassen in Singapore.* In Singapore zeigte sich sowohl bei vegetarischer als auch bei gemischter Kost und bei den Angehörigen verschiedener Rassen ein Unterschied in der Verteilung des Harn-N gegenüber der für Europa normalen durch Erhöhung der Anteile von NH_3 und Kreatinin. Die absol. Mengen von Gesamt-N, Harnstoff- und Harnsäure-N waren erheblich niedriger; während aber beim Chinesen, Europäer und Eurasier der Gesamt-N für 1 kg Körpergewicht der europäischen Norm entsprach, blieb er bei den anderen Rassen dahinter zurück. Die absol. Menge des Purin-N blieb meist erheblich hinter der Norm zurück, während die $^0/_0$-Sätze stark wechselten. NH_3-N war auch absol. in vielen Fällen vermehrt, in einigen sehr deutlich. Diese Zunahme ist wahrscheinlich einer solchen von sauren Stoffen im Blute zuzuschreiben auf Grund einer Stoffwechseländerung, für die das Klima verantwortlich sein dürfte. Die absol. Menge des *Kreatinins* ist ein wenig geringer als in Europa, aber prozentual höher, weil die Verminderung verhältnismäßig viel geringer ist, als diejenige des Gesamt-N, eine neue Stütze für die Theorie, daß Kreatinin hauptsächlich endogenen Ursprungs sei. (Biochemical Journ. **13**. 239—47. Nov. [7/7.] 1919.) SPIEGEL.

Glocker und **Schlayer**, *Die Messung der Gewebsdurchlässigkeit mitels Röntgenstrahlen.* Es wird eine Methode u. Apparatur zur exakten Messung der Gewebsdurchlässigkeit für Röntgenstrahlen angegeben. Messungen bei normalen Männern ergaben für die Weichteile des Oberarms einen ziemlich konstanten Wert. Unter pathologischen Verhältnissen wurden mehrfach erhebliche Steigerungen der Durchlässigkeit nachgewiesen. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1162—64. 10/10. 1919.) BOR.

G. Tizzoni und **G. Perrucci**, *Über die verschiedene Wirkung von Cholesterin und antitetanischem Serum bei Strychninvergiftung.* Während antitetanisches Serum nicht immer ein vollkommenes Verhältnis zwischen seiner Immunisierungs- u. Heilkraft u. dem antitoxischen Wert zeigt, besteht ein solches zu dem Antistrychninwert, so daß durch dessen Best., wie schon in verschiedenen Veröffentlichungen gezeigt wurde, der Wert des Serums sicherer ermittelt werden kann. Dafür eignet sich das Meerschweinchen als Versuchstier noch besser, als das Kaninchen. Die Frage, ob bei der Antistrychninwrkg. das Cholesterin des n. Blutserums beteiligt ist, verneinen Vff.; Cholesterin vermag zwar in der Tat, wie ALMAGIÀ angegeben hat, durch Mischung mit Strychnin in vitro dessen Giftwrkg. aufzuheben, ist aber ohne Wrkg., wenn es 24 Stdn. vor Einführung der tödlichen Mindestgabe von Strychnin dem Tiere injiziert wurde. Auch schützt eine Menge Cholesterin, die durch Mischung eine Mindestgabe wirkungslos zu machen vermag, nicht bei einer geringen Überschreitung dieser Strychninmenge oder auch nur abschwächend gegen spätere Injektion der Mindestgabe, außer wenn die neue Injektion ganz in der Nähe der ersten gemacht wird. Das antitetanische Serum bewirkt dagegen bei Meerschweinchen und Kaninchen absolute Widerstandsfähigkeit gegen Strychninvergiftung von beträchtlicher Dauer, wie bei einer spezifischen Immunisierung.

(Ann. Inst. Pasteur **33**. 723—34. Okt. 1919. Bologna, Inst. f. allgem. Pathol. der Kgl. Univ.) Spiegel.

Albert C. Crawford und **Carlton L. Andrus**, *Einige Untersuchungen über die chemischen Reaktionen von Diphtherieantitoxin.* Die wirksame Substanz verschiedener Proben Diphtherieantitoxin erwies sich als unl. in Ä. u. Methylalkohol, ging auch aus alkal. Lsg. nicht in Bzl. oder Ä. über; sie wird durch $^1/_{10}$-n. NaOH merklich angegriffen und durch Aluminiumhydroxyd, basisches Bleiacetat, Pikrinsäure, Uranacetat und Platinchlorid aus der wss. Lsg. ausgefällt. Eine Trennung der wirksamen Substanz vom Globulin war nicht ausführbar. (Amer. Journ. Pharm. **89**. 158—65. April 1917.) Manz.

F. v. Hutyra und **R. Manninger**, *Über die Wirksamkeit des normalen Serums bei der Milzbrandinfektion.* (Vgl. Kraus u. Beltrami, Wien. klin. Wchschr. **30**. 553; C. **1917**. II. 35.) In den Verss. der Vff. vermochten Sera von n. Pferden, Rindern und Schafen im Gegensatz zu Immunseren junge Kaninchen nicht gegen die Folgen subcutaner Injektion mit virulentem Milzbrand zu schützen. Die entgegengesetzten Ergebnisse von Kraus u. Beltrami sind vielleicht durch frühere atente Infektionen der zur Serumgewinnung benutzten Tiere zu erklären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 518—19. 31/10. 1919.) Spiegel.

Edwin Blos, *Über die Tragweite der Entdeckung der Tuberkuloseorganismentherapie durch Friedmann.* Bericht über 30 Fälle von Tuberkulose, die mit dem Friedmannschen Mittel behandelt wurden. Mit Ausnahme von 3 Fällen war ein heilender Einfluß unverkennbar. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1084—89. 17/11. 1919. Karlsruhe.) Borinski.

A. Boquet und **L. Nègre**, *Die Infektion, die Sensibilisierung und die Immunität bei der epizootischen Lymphangitis der Einhufer.* (Ann. Inst. Pasteur **33**. 678—712. Okt. 1919. — C. **1919**. I. 889.) Spiegel.

Franz F. Krusius, *Augentuberkulose und aktive Immunisierung nach Friedmann.* Kurze Beschreibung einer Versuchsanordnung zur prophylaktischen und therapeutischen Wirksamkeitsprüfung des Friedmannschen Mittels. Klinische Beobachtungen über die Wirksamkeit der Friedmannschen Impfung bei verschiedenen Formen menschlicher Augentuberkulose haben bisher günstige Ergebnisse gezeitigt. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1330—31. 27/11. 1919. Berlin.) Borinski.

Arnold Kirch, *Zur Frage der Urobilinurie bei Nierenerkrankungen.* Es wurde beobachtet, daß auch ein lichter Urin Urobilinogen, u. zwar sogar reichlich, enthalten kann. Hierfür werden Beispiele angeführt. Ferner werden 3 Fälle von Nierenerkrankungen mit fehlender Urobilinurie mitgeteilt. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1150. 3/10. 1919. Wien, II. med. Abt. d. Kriegsspitals Nr. 1.) Borinski.

A. Rothacker, *Blut- und Liquorbefunde beim Fleckfieber.* Auf Grund seiner Beobachtungen gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß es ein typisches Blutbild, das nur dem Fleckfieber zukommt, nicht gibt. Im Liquor war der Eiweißgehalt gleichmäßig leicht vermehrt, die Nonnesche Rk. fast immer negativ, nur selten stellte sich eine leichte Trübung ein. In Übereinstimmung mit Heilig fand sich immer eine starke Vermehrung der zelligen Elemente, u. zwar fiel die Vielgestaltigkeit der Zellen sofort ins Auge. Vorwiegend waren die einkernigen Zellen, kleine und große Lymphocyten vertreten. Immer fanden sich in wechselnder Zahl aber auch polymorphkernige neutrophile Leukocyten. Es wird ferner auf die von anderen Autoren gemachte Beobachtung hingewiesen, daß bei jedem Fall von Fleckfieber um die Zeit der beginnenden Entfieberung die Hämolysinrk. positiv ausfällt, d. h., daß die Meningen eine erhöhte Durchlässigkeit für Immunkörper zeigen. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1197—98. 17/10. 1919.) Borinski.

Schluß der Redaktion: den 5. Januar 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 5. (Wiss. Teil.) 4. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Erwin Schrödinger, *Der Energieinhalt fester Körper im Lichte der neueren Forschung.* Die im Anschluß an die kinetische Gastheorie u. an das Gesetz von DULONG u. PETIT entwickelte Vorstellung, daß jedem Freiheitsgrad die gleiche mittlere Wärmeenergie zukommt, erweist sich als unhaltbar, selbst wenn man die Zahl der Freiheitsgrade durch Komplexbildung variieren läßt. Nimmt man aber als Vergleichskörper statt des idealen einatomigen Gases Hohlraumstrahlung von der empirischen, d. h. der PLANCKschen Zus., so findet man für die mittlere Energie eines Freiheitsgrades von der Frequenz ν den Wert $h\,\nu / e^{\frac{h\,\nu}{k\,T}} - 1$ (1). Es werden die Beziehungen dieses Ausdruckes zur Quantentheorie der Strahlung und zum NERNSTschen Wärmesatz behandelt. Schreibt man allen Freiheitsgraden des Festkörpers das gleiche ν u. jedem die mittlere Wärmeenergie (1) zu, so führt das zu einer Temp.-Abhängigkeit von C_v, welche von der neueren Experimentalforschung im allgemeinen bestätigt wird. Theoretische und experimentelle Erwägungen deuten aber auf eine Vielheit von Schwingungszahlen. Sie ergibt sich daraus, daß man die möglichen Bewegungen des festen Körpers als ganzen in Normalschwingungen zerlegt und jeder derselben wieder den Energiewert (1) zuschreibt. Schon eine verhältnismäßig rohe Abschätzung des Spektrums der Normalschwingungen klärt den C_v-Verlauf quantitativ auch für jeden thermisch einfachen Körper, für die er als Funktion von $\frac{\beta\,\nu}{T} = \Theta / T$ universell ist. Die charakteristische Körperkonstante Θ von der Dimension einer Temp., die eng mit einer gewissen oberen Grenzfrequenz verknüpft ist, weist interessante Beziehungen auf, nicht nur zu den elastischen, sondern auch noch zu anderen Eigenschaften des Materials, insbesondere stimmt die Grenzfrequenz selbst mit der Frequenz etwa vorhandener Reststrahlen überein. Aber trotz der schönen Erfolge erweisen Experiment und Theorie die entwickelte Anschauung nur als vorläufige Näherung, in Strenge gültig nur für tiefste Tempp. und aus vielen Gründen ausbaubedürftig. Eine strenge Theorie muß zur Berechnung des mechanischen Spektrums von unserer Kenntnis der Raumgitterstruktur der festen Materie Gebrauch machen. Die Durchführung beleuchtet Vorzüge u. Fehler der früher benutzten Näherung. Letztere liegen in der Annahme nur einer Grenzfrequenz, in der Nichtberücksichtigung der Anisotropie aller echten Festkörper, in der Nichtberücksichtigung der mechanischen Dispersion, die für höchstfrequente elastische Wellen als Folge der Gitterstruktur auftritt. Einige halbempirische Formeln lassen sich in diesem Zusammenhang formal begründen. Eine vollständige Voraussage des thermisch energetischen Verhaltens aus dem elastischen oder optischen Verhalten (Reststrahlen) allein erweist sich als theoretisch ausgeschlossen. Als eine wichtige Leistung des Ansatzes (1) erscheint es, daß er die offenkundige energetische Passivität gewisser Gruppen von Freiheitsgraden aufklärt. Bis jetzt am wenigsten geklärt ist die Rolle der Elektronen beim Aufbau des Gitters u. besonders das energetische Verhalten der freien Metallelektronen. Ein Anwachsen von C_v über den DULONG-PETITschen Wert hinaus bei hoher Temp. würde der Theorie nicht unverständlich sein. Experimen-

teil mit vieler Sicherheit festgestellt ist ein solches Verhalten für die ferromagnetischen Substanzen und wird hier durch die LANGEVIN-WEISSsche Theorie des Molekularfeldes gut verständlich. Eine bessere Anpassung dieser Theorie an die Raumgittertheorie erscheint aber nötig. Das quantenmäßige Verhalten der rotatorischen Freiheitsgrade führt zum Verständnis des Fehlens des Rotationseinflusses bei einatomigen Gasen, des scheinbaren Fehlens der dritten rotatorischen Komponente bei H_2, O_2 u. N_2 und des Fehlens des Rotationseinflusses im Festkörper. (Physikal. Ztschr. **20**. 420—28. 15/9. 450—55. 1/10. 474—80. 15/10. 497—503. 1/11. 523—26. 15/11. 1919. [5/7. 1918.].) BYK.

John William Nicholson, *Emissionsspektren und Atomstruktur.* Zusammenfassender Vortrag. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 855—64. Juli. [6/3.*] 1919.) FRANZ.

James Hopwood Jeans, *Die Quantentheorie und neue Theorien über Atomstruktur.* Zusammenfassender Vortrag. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 865—71. Juli. [1/5.*] 1919.) FRANZ.

J. D. van der Waals jr., *Über die Theorie der Flüssigkeitsreibung II.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 744; C. **1919**. III. 454.) Vf. betrachtet die Dichtigkeitsverteilung in einer in einem Kraftfeld strömenden Fl., speziell auch beim kritischen Punkt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1350—60. 29/3. 1919.) BYK.

Gösta Börjeson und **The Svedberg**, *Kolloidsynthese mittels des Wellenstromlichtbogens.* Es besteht eine große Ähnlichkeit mit der Zerstäubung der Metalle durch oszillatorische Entladungen. Wie bei dieser wächst die Zers. proportional annähernd dem Quadrat der Stromstärke. Im Dispersitätsgrad besteht kein wesentlicher Unterschied gegenüber den üblichen Verff. (Kolloid-Ztschr. **25**. 154—58. Okt. [4/6.] 1919. Upsala, Phys.-Chem. Inst.) LIESEGANG.

A. Smits, G. L. C. la Bastide und **J. A. van den Andel**, *Über die Erscheinung der anodischen Polarisation. I.* Die Erscheinung wird nach einer photographischen Registriermethode an *Fe*, *Ni*, *Ag*, *Cr* u. *Cu* nachgewiesen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1253—59. 29/3. [27/3.] 1919. Amsterdam. Univ.-Lab. f. allg. u. anorgan. Chemie.) BYK.

A. Smits, *Über die Erscheinung der anodischen Polarisation II.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine Theorie der Erscheinung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1260—63. 29/3. [27/3.] 1919. Amsterdam. Univ.-Lab. f. allg. u. anorgan. Chemie.) BYK.

G. Nordström, *Anmerkung über die Nichtstrahlung einer elektrischen Ladung, die sich gemäß einer Quantenbedingung bewegt.* Nach den Rechnungen des Vfs. fordert die Elektrodynamik nicht unbedingt Ausstrahlung, wenn die Bewegung periodisch ist. Das gilt auch noch, wenn die Bewegung nicht rein periodisch ist, sondern aus einer Planetenbewegung mit Perihelverschiebung besteht. Zu einer unmittelbaren Anwendung auf das BOHRsche Modell kommt Vf. allerdings nicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 67—72. 31/5. [18/4.] 1919. Leiden.) BYK.

F. W. Aston, *Versuche mit perforierten Elektroden über die Natur der Entladung in Gasen bei niedrigem Druck.* Zur Beurteilung des Einflusses der Kathode auf die Länge des CROOKESschen Dunkelraumes ist es wünschenswert, zu messen, welcher Teil des Gesamtstromes, der durch das Entladungsrohr geht, auf die Oberfläche der Kathode durch darauf fallende positive Ionen gebracht wird. Das für diesen Zweck konstruierte Entladungsrohr besaß zwei flache Zn-Scheiben als Elektroden, die einen langen Schlitz enthielten. Die Ladung, die diesen Schlitz durchsetzte, wurde in einem dahinter befindlichen FARADAYschen Zylinder aufgefangen und gemessen. Verss. mit H_2, N_2, O_2 zeigten, daß etwa die Hälfte des auf die Kathode fallenden Stromes dorthin durch positiv geladene Teilchen trans-

portiert wird. Verss., die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb des Stromes der positiven Teilchen zu bestimmen, führten zu keinem rechten Ergebnis. Wurde die perforierte Elektrode als Anode benutzt, so ergab sich eine Beziehung zwischen dem Strom und der Entfernung von Kathode und Anode. Wenn nämlich die Entfernung im arithmetischen Verhältnis wächst, nimmt der Strom, der durch die Kathodenstrahlen in den FARADAYschen Zylinder transportiert wird, geometrisch ab. Bei Erhöhung der Stromstärke u. nicht zu großer Elektrodenentfernung zieht sich die positive Säule zusammen, während sich das negative Glimmlicht ausbreitet. Vf. gibt einige Beobachtungen über das positive Anodenglimmlicht. Die Entfernung, bei welcher das Anodenglimmlicht gerade verschwindet, konnte auf 1% bestimmt werden. Die Verss. wurden in N_2 angestellt. Das Spektrum des Anodenglimmlichtes ist wesentlich verschieden von dem des Kathodenglimmlichtes, da das erstere ausschließlich aus Banden, das letztere aus Linien besteht. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 200—10. 9/10. [22/5.] 1919. Univ. Cambridge.) BYK.

G. Borelius, *Über Thermokräfte in einem chemisch homogenen Leiterkreise. Bearbeitungs- und Oberflächenerscheinungen.* Wenn man den Einfluß eines Magnetfeldes auf die thermoelektrische Stellung eines Metalles ausschließt, kann man die Beobachtungen über Thermokräfte an chemisch homogenen, aber mechanisch heterogenen Leiterkreisen in drei Gruppen teilen, nämlich temporäre u. nachbleibende Änderungen der Thermokraft durch Druck u. Zug, die Änderung der Thermokraft hervorgerufen durch mechanische Bearbeitung wie Ziehen, Walzen usw. oder umgekehrt durch thermische Behandlung der Metalle, Thermokräfte hervorgerufen durch Asymmetrie der Temperaturgefälle, z. B. solche bei der Berührung ungleich warmer Drähte oder bei Einschnürungen. BENEDICKS hat auch eine Umkehrung der letzteren Erscheinung bei durch den elektrischen Strom erzeugter Erwärmung, bezw. Abkühlung an den Seiten der Einschnürung beobachtet (Rev. de Métallurgie **15**. 329; C. **1919**. I. 326). Dadurch ist unter den verschiedenen Hypothesen, die zur Erklärung der Erscheinungen der dritten Gruppe aufgestellt worden sind, die Annahme einer Abhängigkeit der Thermokraft von dem Temperaturgradienten wieder aktuell geworden. Keine der vorliegenden Hypothesen für die Bearbeitungs- u. Berührungserscheinungen erscheint als experimentell hinreichend gut begründet, und zwar wegen des Mangels an allseitigen quantitativen Messungen. Vorläufige Verss. ergaben, daß die Änderung der Thermokraft, die bei der Erhitzung eines bearbeiteten Metalles eintritt, oft eine recht verwickelte Funktion der Erhitzungstemperatur, sowie der Erhitzungsdauer ist. Diese Komplikation ist wahrscheinlich einer chemischen Einw. der Atmosphäre, Absorption oder Abgabe von Gasen zuzuschreiben. Will man die Thermokraftänderungen der rein mechanischen Einww. auf chemisch unveränderte Metallpräparate verfolgen, so muß man von dem schon erhitzten Metall ausgehen und den Einfluß verschiedener Bearbeitung untersuchen. Wird ein erhitzter weicher Draht auf immer kleinere Dimensionen ausgewalzt oder ausgezogen, so ändert sich seine Thermokraft erst verhältnismäßig stark, bei weiter getriebener Bearbeitung erreicht sie einen konstanten Grenzwert, vorausgesetzt, daß die Querdimensionen nicht so klein geworden sind, daß sich Oberflächenerscheinungen störend bemerklich machen. Untersucht wurden gezogene Drähte, sowie parallele und senkrecht zu ihrer Längsrichtung ausgewalzte Bänder. Das Ausgangsmaterial, auf das die Thermokräfte bezogen sind, war bei *Al*, *Ag*, *Cu*, *Au*, *Pb*, *Zn*, *Cd* u. *Sn* in einem Tiegelofen zum F. erhitzt; *Ni* u. *Fe* wurden in Drahtform elektrisch abgeschmolzen, *Pt* und *Konstantan* in der Gebläseflamme erhitzt. Die Bearbeitung war mit Ausnahme des besonders hartbearbeiteten Ni nahezu vollständig. Bei Ni und Fe war die Thermokraft nach der Bearbeitung zeitlich veränderlich. Die dem regulären System angehörigen Krystalle, das sind alle erwähnten mit Ausnahme von Zn, Cd, Sn und Konstantan, bekommen bei voll-

ständiger Bearbeitung dieselbe Änderung der Thermokraft, wenn sie gezogen und parallel oder senkrecht gewalzt werden. Verunreinigungen spielen dabei eine große Rolle. Es ist metallographisch und molekulartheoretisch von Interesse, zu wissen, ob neben Umorientierungserscheinungen, deren Existenz für nicht regulär krystallisierende und unreine reguläre Krystalle sich zeigt, noch strukturelle thermoelektrische Variationen durch die Bearbeitung hervorgebracht werden können. Es ließ sich feststellen, daß die beobachteten Einww. der Bearbeitung bei einem regulär krystallinischen Metall zum überwiegenden Teile einer isotropen Änderung der Thermokraft zuzuschreiben sind. Es wurde gelegentlich beobachtet, daß die Thermokraft zwischen einem geglühten Fe-Draht u. einem daraus gewalzten Bande mit der Zeit abnahm. Eine nähere Unters. ergab, daß die Abnahme ausschließlich dem kaltbearbeiteten Material zuzuschreiben war und mit dessen Dicke stark variierte. Eine ähnliche Wrkg. wurde auch bei Ni gefunden. Die Verss. an Fe zeigen, daß die Wrkg. von der Oberfläche ausgeht. In endlichen Zeiten macht sich die Wrkg. nur in mäßiger Tiefe von der Größenordnung 0,1 mm geltend. Die direkt beobachteten Änderungen der Thermokraft, die der Erhitzung eines harten Drahtes auf verschiedene Tempp. folgen, sind im allgemeinen recht komplizierte Temperaturfunktionen. Mit Hilfe von Diagrammen wurden die reversiblen und irreversiblen Effekte an Ag, Au und Pt in ihrer Abhängigkeit von Erhitzungstemperatur, Dauer und relativer Randlänge untersucht. Der reversible Effekt erreicht schon bei 400° sehr schnell seinen Maximalwert und wird von da an konstant. Die Konstanz ist bei Ag sehr ausgeprägt. Die scheinbaren Änderungen mit Temp. u. Zeit, die besonders bei Au hervortreten, sind wahrscheinlich sekundäre Wrkgg. der irreversiblen chemischen Einflüsse der Erwärmung. Der reversible Effekt ist bei Ag bei 200° zeitlich veränderlich. Die Temperaturabhängigkeit der reversiblen isotropen Veränderung läßt vermuten, daß sie durch die Ausbildung der Gleitebenen bei der Bearbeitung und umgekehrt durch die Rekrystallisation bei der Erwärmung bedingt sind. Die Messung der Thermokraft als Funktion der Erwärmungstemperatur bei Ni in der Nähe des Umwandlungspunktes von etwa 320°, bei Fe in der Nähe des Umwandlungspunktes bei etwa 770 und 890° und bei Sn um 161° ergab, daß die Umwandlungstemperaturen in den Thermokraft-Temp.-Diagrammen als scharfe Spitzen hervortreten. Diese Erscheinung stellt eine einfache und scharfe Methode zur Best. von Umwandlungspunkten von Metallen und vielleicht auch Legierungen dar. Vorläufig werden einige Messungen an Fe und Ni mitgeteilt. Bei den quantitativen Beobachtungen über Thermokräfte bei der Berührung ungleich warmer Drähte desselben Metalles wurden die Berührungseffekte im allgemeinen in der Weise untersucht, daß die Drähte zuerst federnd aneinander gelegt und dann allmählich entfernt wurden. Das unmittelbar vor dem Kontaktbruch erreichte Maximum ist, da es die Thermokraft in der äußeren Oberflächenschicht angibt, von besonderem Interesse. Die Oberfläche des gezogenen Materials ist gegen die inneren Teile bei Ag u. Au negativ, bei Pt positiv. Eine Abhängigkeit der Berührungserscheinungen von den irreversiblen Änderungen in der Oberflächenschicht findet sich auch bei den zeitlichen Veränderungen bei Pt wieder. Nach Magnus soll es nicht möglich sein, durch bloße Asymmetrie der Temperaturgefälle Thermokräfte außerhalb des Magnetfeldes hervorzurufen. Eine Diskussion der Beobachtungen des Vfs. spricht für die Richtigkeit dieses negativen Satzes. Dadurch erhalten die erwähnten Beobachtungen von Benedicks, die eine positive Antwort auf die Frage von Magnus nahelegen, eine isolierte Stellung. (Ann. der Physik [4] 60. 381—404. 18/11. [Juni] 1919. Lund, Physikalisches Inst. der Universität.) Byk.

L. S., Ornstein und F. Zernike, *Die Hysteresiskurve von Krystallaggregaten.* Nach Weiss läßt sich die Hysteresiskurve des Fe durch Annahme eines Aggre-

gates von kleinen Krystallen erklären. Vf. gibt eine Verbesserung der Ableitung, mit Hilfe deren Weiss die Eigenschaften des *Pyrrhotins* hat darstellen können, durch Einführung der entmagnetisierenden Kraft. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1477—80. 3/5. 1919.) Byk.

T. van Lohuizen, *Der anomale Zeeman-Effekt.* Die mathematische Ableitung zeigt, daß in den vorliegenden Beobachtungen Andeutungen für die Gültigkeit des Kombinationsprinzips auch für den anomalen Zeemanschen Effekt sich finden. Die Sequenzen verändern sich im Magnetfeld unabhängig voneinander, und der wahrgenommene Zeemansche Effekt ist die Kombination beider Veränderungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 53—63. 31/5. [7/5.] 1919. Den Haag.) Byk.

K. F. Niessen, *Theorie einer Methode zur Ableitung der Energieverteilung in einem engen Spektralgebiete aus der im Interferometer wahrgenommenen Energieverteilung.* Die Auseinandersetzungen beziehen sich hauptsächlich auf das Interferometer von Michelson. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 87—110. 31/5. 1919. Utrecht.) Byk.

H. Ambronn, *Über die akzidentelle Doppelbrechung im Celloidin und in der Cellulose.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **20**. 173; C. **1917**. II. 356). Die Erscheinungen der akzidentellen Doppelbrechung können als eine Bestätigung der Nägelischen Theorie der krystallinischen Micelle angesehen werden, wobei diese aus einer sehr großen Anzahl Moleküle aufgebaut ist. Die Micelle kann bei der Nitrierung sowohl im ganzen rasch angegriffen wie auch langsam teilweise abgebaut werden. Für die Auffassung von Nägeli spricht auch der starke Dichroismus, den sowohl natürliche Fasern wie die bleibenden gedehnten Celloidin- und Cellulosestreifen bei geeigneter Färbung zeigen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 299—320. 28/3. 1919. Jena, Univ.-Inst. für Mikroskopie.) Byk.

Hermann Senftleben und **Elisabeth Benedict**, *Über die Beugung des Lichtes an den Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen.* (Ann. d. Physik [4] **60**. 297—323. 18/11. [30/5.] 1919. — C. **1919**. III. 147.) Byk.

C. A. Crommelin, **J. Palacios Martinez** und **Kamerlingh Onnes**, *Isothermen einatomiger Stoffe und ihrer binären Gemische XIX. Isothermen von Neon zwischen + 20° und — 217°.* Die Messungen sind so weit gefördert, daß sie ein abgeschlossenes Bild der Ne-Isothermen geben. Die Drucke gehen bis zu ungefähr 90 Atmosphären und die Tempp. von + 20° bis zu — 217°. Vff. berechnen auf Grund der Messungen die Virialkoeffizienten, d. h. die Koeffizienten in der empirischen Zustandsgleichung, die $p \cdot v$ als Funktion der D. bei konstanter Temp. darstellt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1316—26. 29/3.) Byk.

A. Byk, *Die Integration der thermodynamischen Differentialgleichung von Helmholtz nach dem Nernstschen Wärmetheorem.* In dem Integral, das sich nach dem Nernstschen Wärmetheorem für die maximale Arbeit ergibt, fehlt zunächst eine untere Grenze. Diese erweist sich als im allgemeinen komplex. Die Lehre von den Integralen mit komplexen Variablen gestattet alsdann, die maximale Arbeit als Flächeninhalt zu deuten. Dies wird in zwei Einzelfällen durchgeführt. (Physikal. Ztschr. **20**. 505—12. 15/11. [24/6.] 1919. Berlin.) Byk.

J. Eggert, *Einführung in die Grundlagen des Nernstschen Wärmetheorems.* Die Übersicht ist hauptsächlich für Mediziner bestimmt, für die in den biochemischen Rkk. ein Anwendungsgebiet des Wärmesatzes vorliegt. Die Temperaturabhängigkeit der Atomwärmen, das Dulong-Petitsche Gesetz u. die Abweichungen davon werden auseinandergesetzt. Den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik wird das Nernstsche Wärmetheorem als dritter Hauptsatz in der Form zur Seite gestellt, daß eine Vorrichtung unmöglich sein soll, die einen Körper der Wärme vollständig

beraubt. Die Temperaturabhängigkeit chemischer Rkk. und die Bedeutung der spezifischen Wärme für diese Abhängigkeit wird am Beispiel der Umwandlung des S auseinandergesetzt. Die Affinität chemischer Rkk. wird mit Hilfe der freien Energie definiert und an elektrischen Beispielen erläutert. Vf. zeigt die Konstruktion der A-Knrve von der U-Kurve aus und gibt auch die mechanische Konstruktion dieser Kurve an. (Naturwissenschaften 7. 883—89. 21/11. 917—21. 28/11. 1919. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) Byk.

G. Tammann, *Über den Einfluß des Druckes auf die Explosionstemperatur.* Der Explosivstoff wurde in einem kleinen, an einem Ende offenen Glasröhrchen in einen mit Hg gefüllten Stahlzylinder gebracht. Dieser war mit einem Federmanometer und eine Hochdruckpumpe verbunden. Der Stahlzylinder mit dem Explosivstoff tauchte in ein Ölbad, welches durch einen rotierenden Rührer gerührt wurde. Die Temp. des Bades wurde von Minute zu Minute beobachtet, während das Bad erwärmt wurde. Tabellarisch werden angegeben die Erhitzungsgeschwindigkeit in Graden pro 10 Minuten vor Erreichung der Explosionstemp., die Mengen des Explosivstoffs, der Druck und die Temp., bei denen die Explosion eintrat, die Differenz der Drucke vor und nach der Explosion, der plötzliche Druckanstieg während der Explosion. Die Explosionstemppp. des feuchten *Nitroglycerins* schwanken ziemlich stark bei demselben Druck, nämlich um 5°, 9° und 5°. Eine Drucksteigerung um 2500 kg/qcm scheint die Explosionstemp. um 8,4° zu erniedrigen, doch liegt dieser Einfluß noch in den Grenzen der Schwankungen. Bei trocknem Nitroglycerin sind diese Schwankungen geringer, aber auch hier ist ein deutlicher Einfluß des Druckes auf die Explosionstemp. nicht ersichtlich. Bei *Tetranitromethan* + *Bzl.* (2 Mol. + 1 Mol.) ist noch weniger als beim Nitroglycerin mit Sicherheit ein Einfluß des Druckes auf die Explosionstemp. festzustellen. Bei Tetranitromethan + Naphtalin (2 Mol. + 1 Mol.) steigt bei einer Drucksteigerung von etwa 2000 kg/qcm die Explosionstemp. um 5,7°. Der Druckeinfluß auf die Explosionstemp. fl. Explosivstoffe wird bestimmt durch den Druckeinfluß auf das Wärmeleitvermögen des Explosivstoffs und seiner Umgebung und durch Änderung der chemisch-kinetischen Bedingungen, wie die Vergrößerung der Zahl molekularer Zusammenstöße bei isothermer Drucksteigerung infolge der Volumvermehrung des Sprengstoffs. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 220—24. 20/6.) Byk.

B. Anorganische Chemie.

W. Steubing, *Eine diamagnetische Erscheinung in leuchtendem Stickstoff und magnetisches Verhalten seiner Bandenspektra.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 58. 55; C. 1919. I. 425.) Es handelt sich hier weniger um das Studium spektraler Änderungen durch das Magnetfeld als um die Feststellung, ob und wie der durch Entladungen dissoziierte und ionisierte N_2 in seinen einzelnen Molekülgattungen, bezw. Elektrizitätsträgern magnetischen Einflüssen unterliegt. Neben der Feststellung der diamagnetischen Erscheinung ergaben sich dabei gewisse Anhaltspunkte für die Frage nach der Natur der Träger der einzelnen Bandenspektren. Die Unters., die auf das sichtbare Spektrum beschränkt blieb, bezog sich auf Bandenspektren, die hauptsächlich in der positiven Säule des Gleichstroms auftreten und anerkanntermaßen dem N_2 als Träger zugeschrieben werden. Da es von besonderer Bedeutung war, die Spektra bei verschiedenen Ordnungen zu studieren, waren die Maximaldimensionen der Entladungröhren durch die Durchbohrungen der Magnetpole vorgeschrieben. Um für die Entladung störende magnetische Einflüsse auf die Kathode und Anode auszuschließen, waren die Röhren sehr lang (60—80 cm). Als Gasfüllung diente aus Ammoniumnitrit erzeugter N_2 und späterhin, da sich keine Unterschiede zeigten, Bombenstickstoff, der über P_2O_5 getrocknet, durch sublimiertes K O_2-frei gemacht wurde u. nur geringe Mengen von A enthielt, die die Unters. nicht

beeinträchtigten. Lästig war bei längeren Expositionen Selbstevakuierung der N_2-Röhren, die die Konstanz des Gasdrucks beeinträchtigte. Bei allen Verss. zeigte die positive Säule des N_2 keine Schichtung, was für die Unters. der magnetischen Einw. von Vorteil ist. Es wurden Beobachtungen ohne Magnetfeld, mit transversalem Magnetfeld und mit longitudialem Magnetfeld angestellt. Wählt man die Versuchsbedingungen im longitudinalen Felde so, daß die Gasmoleküle unbehindert durch die Dimensionen der Entladungsröhre, bezw. durch ihre Wandungen den magnetischen Kräften folgen können, so zeigt sich beim Einsetzen einer abgeflachten Kugel in das Interferricum ein blaues Leuchten, das diamagnetische Ursache hat. (Physikal. Ztschr. **20**. 512—19. 15/11. [5/7.] 1919. Aachen, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) Byk.

André Sanfourche, *Der Kreislauf der Oxydation des Stickoxyds in Gegenwart von Wasser.* Die Rk. von NO mit überschüssiger Luft (Verhältnis NO + O_2) in Ggw. von W. oder HNO_3 verschiedener Konz. von 10° Bé. bis 33,5° Bé., sowie die Oxydation von N_2O_3 durch HNO_3 von 40° und von 48° Bé. sind untersucht worden. Die Temp. wurde hierbei auf etwa 50° gehalten. Es ergab sich, daß bei der Oxydation von NO in Ggw. von W. und verd. HNO_3 als Zwischenprod. N_2O_3 entsteht, das sich mit W. innerhalb von 2 Sekunden umsetzt nach der Gleichung: $3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO$, während die Oxydation von N_2O_3 zu N_2O_4 nicht eintritt, da sie viel langsamer verläuft. Es wird also immer $^2/_3$ des NO zurückgebildet, das von neuem in die Rk. eintritt. Bei Anwendung von HNO_3 über 33° Bé. wird ein großer Teil des Gases über N_2O_3 hinaus zu N_2O_4 oxydiert, und zwar durch Einw. der HNO_3. Die B. von N_2O_4 im selben Verhältnis wird nämlich auch ohne Sauerstoff, nur durch Oxydation des N_2O_3 mit HNO_3 von 40° Bé. erreicht. Diese Rk., die umkehrbar ist, verläuft nach der Gleichung: $2HNO_3 + N_2O_3 = 2N_2O_4 + H_2O$, und zwar fast quantitativ in der Richtung nach rechts bei Anwendung einer HNO_3 von 48° Bé. (94% (HNO_3). Als Umkehrung dieser Rk. kann die folgende betrachtet werden: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$, da wegen der Zers. von HNO_2 die rechte Seite nur ein Übergangsstadium darstellt. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein für eine Konz. der HNO_3 von ca. 50%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 401—4. 24/2. [17/2.*] 1919.) Bister.

Crommelin, *Versuche über Druckabfall, Dichte und Verdampfungswärme des Argons.* Aus den Messungen ergibt sich die Verdampfungswärme des Argons bei —185,5° oder $T = 86,5°$ zu 69,4 WE. Die Werte für Druckabfall und D. sind für zahlreiche Tempp. in Tabellenform zusammengefaßt. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 81—83. Nov. 1919. Leiden, Physikal. Vers. Anst.) Splittgerber.

W. H. Keesom, *Die Verdampfungswärme des Wasserstoffs.* Gegenüber der von Dewar für die Verdampfungswärme des H gefundenen Zahl 123 WE. gelangt Vf. zu den Zahlen 108,5—113,2, deren größere Wahrscheinlichkeit durch theoretische Ableitungen gestützt wird. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 83. Nov. 1919. Leiden, Physikal. Vers.-Anst.) Splittgerber.

A. Smits, *Metalle und Nichtmetalle.* Durch Betrachtungen über die Einstellung des innerlichen Gleichgewichtes in Metallelektroden kommt Vf. zu der Auffassung, daß auch das Cl-Atom die Fähigkeit besitzt, Elektronen sowohl abzuspalten wie anzunehmen, und daß beide Prozz. nacheinander verlaufen. Man kommt so zu einer Unterscheidung von Metallen und Nichtmetallen, die sich auf quantitative Unterschiede bei der Abspaltung von Elektronen gründet, und zweitens auf die unterschiedliche Löslichkeit der positiven und der negativen Ionen beider Arten von Substanzen. Die Löslichkeit der negativen Ionen überwiegt bei den Nichtmetallen derartig die der positiven bei den Metallen, daß praktisch die schwerlöslichen Ionengattungen ganz außer Betracht bleiben. Dagegen ist bei den zwischen den Metallen und Nichtmetallen liegenden Elementen, wie J, S, Se, Te, As u. Sb,

mit beiden Sorten von Ionen zu rechnen. Durch kathodische Polarisation nimmt der Löslichkeitskoeffizient eines Nichtmetalles ab, und sein elektrisches Potential wird dadurch weniger stark positiv. Durch anodische Polarisation wird der umgekehrte Effekt erzielt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1470—76. 3/5. [10/4.] 1919. Amsterdam, Lab. f. allgem. u. anorg. Chemie an d. Univ.) Byk.

G. Tammann, *Über Anlauffarben von Metallen.* Die Metalle überziehen sich, soweit sie Anlauffarben zeigen, mit Oxydhäuten, deren Verdickungsgeschwindigkeit aus der Änderung der Anlauffarben mit der Zeit bestimmt werden kann. Einige Metalle zeigen auch im Joddampf Anlauffarben, und zwar schon bei gewöhlicher Temp. Zur Auffindung des Gesetzes der Verdickungsgeschwindigkeit empfiehlt sich dieser Vorgang aus experimentellen Gründen. Die isotherme Verdickungsgeschwindigkeit hängt nur von dem Diffusionskoeffizienten des Jods in der das Ag bedeckenden Ag-J-Schicht ab. Für den isothermen Vorgang folgt hieraus eine parabolische Abhängigkeit der Dicke von der Einwirkungszeit. Die vom Vf. entwickelte u. von der Erfahrung bestätigte Theorie hat mit der Nernstschen Theorie des Auflösungsvorganges den Grundgedanken gemein. Der eigentliche chemische Vorgang verläuft sehr viel schneller als der Diffusionsvorgang, der in dem einen Falle das Agens an das Metall durch eine sich stetig verdickende Schicht der Reaktionsprodd. führt und der im anderen Falle die Reaktionsprodd. von der Oberfläche des sich auflösenden Stoffs durch eine Schicht unveränderlicher Dicke fortführt. Die quantitativen Gesetze, welche die Anlauf- und Auflösungsgeschwindigkeit beherrschen, sind entsprechend dem verschiedenen Verhalten der Schicht der Reaktionsprodd. verschieden. Bringt man in einen mit H_2SO_4 beschickten Exsiccator einige Jodkrystalle, so beobachtet man eine Einw. des Joddampfes, die zur Entstehung von Oberflächenfarbe führt, nur beim *Ag*, *Cu*, *Pb* u. *Tl*. *Bi* und *Sb* werden bald dunkel gefärbt, u. auf ihrer Oberfläche bildet sich ein feiner, dunkler Staub. Ähnlich verhält sich *Sn*, auf dem sich eine gelbe, wenig zusammenhängende Schicht bildet. Auf *Fe*, *Co*, *Ni* und *Mn* entstehen nach wenigen Minuten Pünktchen, die außerhalb des Exsiccators schnell zu Tröpfchen anwachsen, weil die entstehenden Jodide den Wasserdampf anziehen. Gleichmäßiger, aber sehr viel langsamer, ist die Einw. auf *Zn* und *Cd*; auf Cr ist sie zweifelhaft. Bei den Metallen, bei denen sich Oberflächenfarben bilden, kann die Geschwindigkeit der Verdickung der die Farben verursachenden Schicht bestimmt werden, wenn man für eine unveränder- Konz. des Joddampfes Sorge trägt. Zur Herst. einer unveränderlichen Jodkonz. wird Luft durch eine bestimmte Jodlsg. geleitet u. die nach einer bestimmten Zeit entstandene Anlauffarbe mit einer Tabelle verglichen, die den Zusammenhang zwischen Schichtdicke u. Anlauffarbe angibt. Man kann einem Ag-Streifen drei verschieden gegenüber dem Jod sich verhaltende Oberflächen geben, nämlich entweder die ursprüngliche nach dem Walzen gereinigte, die ganze blanke, geschmolzen gewesene mit großen Krystalliten und die ganz rauhe, mit vielen kleinen dendritischen Kryställchen. Die Anlauferscheinungen beim Cu sind denen beim Ag mit derselben Oberflächenbeschaffenheit sehr ähnlich. Da der Brechungsexponent des CuJ nicht bekannt ist, können die Dicken der den beobachteten Farben entsprechenden Luftschichten nicht auf die Dicken der CuJ-Schichten reduziert werden. In manchen Temperaturgebieten ist die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht unabhängig von der Temp. Das gleiche gilt auch von der Anlaufgeschwindigkeit von Stahl, für den Vf. Rechnungen nach Verss. von L. Löwenherz anstellt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 225—36. 16/5. 1919.) Byk.

A. Duffour, *Über das Hexahydrat des Magnesium-Kalium-Doppelchromats.* Das Salz $MgK_2(CrO_4)_2$, $6H_2O$, das bisher nicht beschrieben worden ist, obgleich man sich wegen seiner voraussichtlichen Isomorphie mit den Magnesiumdoppelsulfaten

mehrfach damit beschäftigt hat, ist vom Vf. dargestellt und eingehend untersucht worden. Darst: Man löst die beiden Komponenten getrennt in der $2^1/_2$fachen Menge ihres Gewichtes (bezogen auf das wasserfreie Salz) lauen W., mischt beide Lsgg., filtriert und läßt eindunsten bei einer Temp. nicht über 15°. Nach einigen Tagen entstehen schöne tafelförmige, meist einzelne und klare Krystalle von goldgelber Farbe u. bis zu 7 mm Größe. Sie müssen schnell aus der Mutterlauge entfernt u. können dann getrocknet u. ohne besondere Vorsichtsmaßregeln behandelt werden, müssen aber schnell untersucht werden, da sie sich höchstens 5—6 Stdn. bei 10—15° halten. Es treten bald undurchsichtige Punkte auf, die sich langsam ausbreiten, indem der Krystall in einigen Stdn. in einem Haufen mkr. verfilzter Krystalle des Dihydrates verwandelt wird. Schneller schreitet die Dehydratisierung bei 120° fort, macht aber auch so beim Dihydrat halt. Auch wenn die Krystalle des Hexahydrates mit ihrer Mutterlauge in Berührung bleiben, entsteht, selbst in der Kälte, das Hydrat in Form von Sphärolithen, die gleichzeitig auf Kosten des Hexahydrates und der Mutterlauge wachsen. Das Hexahydrat ist nur bei tiefen Tempp. haltbar u. bereits von +10° an metastabil, kann aber, dank seiner Fähigkeit, sich einige Stdn. im metastabilen Zustande zu halten, gebildet werden, da es weniger l. ist, als das Dihydrat, und die Übersättigung der Lsg. an Hexahydrat um so größer wird, je höher die Temp. ist (bis 15°, nach Wyrouboff sogar bis 18°). — Des weiteren werden die Ergebnisse der krystallographischen Unters. der monoklinen Krystalle angegeben, die, wie erwartet, in naher Analogie zu den entsprechenden Sulfaten und Seleniaten stehen. $a:b:c = 0,7521:1:0,4984$. $\beta =$ 103° 54′. Der Vergleich mit den entsprechenden Salzen des Rb und Cs zeigt, daß diese Salze in der Reihe der isomorphen eine eutropische Triade bilden, wie von Tutton. (Ztschr. f. Krystallogr. **21**. 491. **35**. 528; C. **93**. II. 1078. **1902**. I. 844) für die Sulfate und Seleniate bewiesen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 73—76. 15/7. [10/6.*] 1919.) Bister.

B. Cabrera und **S. Piña**, *Magnetochemie der Chromoxydul- und basischen Chromisalze.* Nach Beschreibung der Technik der Darst. von Chromosulfat und Chlorür werden die Resultate der magnetischen Messungen von Lsgg. verschiedener Konz. in Tabellen angegeben. Es wird $C_M^{Cr^{\cdot\cdot}}$ zu 2,9, die Zahl der „Magnetonen" $n = 24$ für Oxydulsalze bestimmt. Für basische Chromoxydsalze sind die Werte wechselnd: $Cr_2O(SO_4)_2$ violett $C_M^{Cr^{\cdot\cdot}}$ 1,69—1,79 $n =$ 18,3—18,8; desgl. grün $C_M^{Cr^{\cdot\cdot}}$ 1,67—1,68; $n =$ 18,2. $Cr_2O(SO_4)_2$ grün + H_2SO_4 1,65—1,78, bzw. 18,06—18,76; für Cr_2OCl_4 + HCl 1,68, bezw. 18,2; $Cr_2O(SO_4)_2$ violett 1,73, bezw. 18,5; $Cr_2O(SO_4)_2$ violett + HCl 1,70, bezw. 18,3—18,4. Bezüglich der einzelnen Zahlen und Deutungsverss. muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. II. **17**. 149—67. Mai. Madrid, Lab. de Investigaciones Fisicas.) A. Meyer.

A. Sanfourche, *Über die Grenzen der Verbindungsfähigkeit des Siliciums mit einigen Metallen der Eisengruppe.* Die Unstimmigkeiten in den Angaben über die Verbindungsfähigkeit des Si mit den Metallen der Eisengruppe sind häufig auf die Analysenmethode zurückzuführen, indem man die einen Überschuß an Si enthaltende Legierung mit einer alkal. Fl. behandelt, um diesen Überschuß in Lsg. und im Rückstand die betreffende siliciumreichste Legierung zu erhalten. Tatsächlich werden aber häufig die persilicierten Verbb. durch die alkal. Fl. angegriffen, während andererseits das in der Legierung eingeschlossene freie Si sich der Lsg. entziehen kann. Auch ist die Verbindungsfähigkeit des Si mit Fe und verwandten Elementen nichts feststehendes, sondern von verschiedenen Einflüssen, besonders auch von dem Überschuß an freiem Si, abhängig. Bei den *Eisensiliciumverbb.* zeigt sich eine untere Grenze der Verbindungsfähigkeit mit 55,55% Si, entsprechend

der Formel Fe_2Si_5, und eine obere Grenze mit 60% Si, entsprechend $FeSi_6$. Bei den *Mangan-Silicium-Legierungen* schwankt die Verbindungsfähigkeit zwischen 46,70 bis 50,11% Si; die obere Grenze wird hier bei 8% freiem Si erreicht, während beim Fe für die obere Grenze ein Überschuß von 2% Si genügt. Der obere Grenzwert kommt der Formel $MnSi_2$ (50,45% Si) nahe, so daß man diese Verb. als die äußerste, nicht überschreitbare Grenze ansehen hann. Die untere Grenze entspricht keiner definierten Verb., während die Verb. $MnSi_2$ anscheinend nur in Ggw. eines ausreichenden Überschusses an Si derart stabil ist, daß sie sich nicht unter Freiwerden von Si zers. Auch bei den *Kobalt-Silicium-Legierungen* ist der Einfluß des freien Si sehr merklich; wenn dieses von 0 bis etwa 6% zunimmt, so wächst die Verbindungsfähigkeit von 50 bis etwa 53%. Keiner dieser Grenzwerte entspricht einer chemischen Verb.; die einfachen Formeln, denen sie sich am meisten nähern, sind noch ziemlich entfernt. ($CoSi_2$ mit 48,7%, Co_2Si_5 mit 54,26% Si.) Bei den *Nickel-Silicium-Legierungen* sind die Grenzen in der Verbindungsfähigkeit am meisten voneinander entfernt, von 39—45%. Auch hier entsprechen diese Grenzwerte keinen definierten Verbb. Der obere Grenzwert wird erst bei einem Überschuß von wenigstens 10% Si erreicht.

Die bei den Verss. angewendete Analysenmethode bestand darin, durch Aufschluß mit Alkalicarbonat das gesamte Si zu bestimmen und durch Behandlung mit reiner Fluorwasserstoffsäure, welche die Verb. unter Verflüchtigung ihres Si-Gehaltes als SiF_4 zers., während das freie Si unverändert im Rückstand verbleibt, letzteres zu ermitteln. Durch Subtraktion desselben vom gesamten Silicium ergibt sich die Menge des gebundenen Si. Die vorliegenden Unterss. führten zu dem Schlusse, daß die siliciumreichen Verbb. der Eisengruppe Neigung zur teilweisen Zers. unter Freiwerden von Si zeigen, wobei eine definierte oder nicht definierbare, mehr oder weniger Si-haltige Verb. zurückbleibt, gemäß: $M_xSi_y \rightleftharpoons M_xSi_{y-z} + Si_z$. Bei Ggw. eines genügenden Überschusses an freiem Si tritt eine Stabilisierung ein, während, falls nur die der Verb. entsprechende Menge an Si vorhanden ist, eine gewisse Menge hiervon wieder in den freien Zustand (in Lsg.) übergeht und so die Grenze der Verbindungsfähigkeit herabsetzt. (Rev. de Métallurgie **16**. 239—45. Juli—August 1919.) Ditz.

F. Zernike, *Über thermoelektrische Ströme im Quecksilber.* (Vgl. Benedicks, Ann. der Physik [4] **55**. 103; C. **1918**. II. 172.) Um den störenden Einfluß der Wand auszuschließen, benutzt Vf. zwei Hg-Strahlen, von denen der eine erwärmt ist, um so den neuen Effekt nachzuweisen. Jedoch gelingt dies nicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1189—96. 29/3. 1919. Groningen, Naturwissenschaftl. Lab. d. Reichsuniversität.) Byk.

A. Gutbier und **O. Maisch**, *Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Rhodium.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1368; C. **1919**. III. 596.) Rhodiumschwarz wurde durch Neutralisation der sd. salzsauren Lsg. des Natriumchlorosalzes mit NH_3 oder Na_2CO_3 und Zusatz von 10%ig. Hydrazinhydrat gewonnen. Beim längeren Aufheben oder Kochen von Rhodiumschwarz unter W. oder beim Behandeln mit HCl entsteht, wie bei Pt, auch hier eine *grauschwarze*, schlammartige *Modifikation*, wahrscheinlich ein Zwischenprod. zwischen Schwarz u. Schwamm, das durch Alkali (Hydrazinhydrat) in die tiefschwarze Modifikation zurückverwandelt wird. Reines, über P_2O_5 getrocknetes Schwarz ist äußerlich von Pt-Schwarz nicht zu unterscheiden; es enthält ca. 3% W. u. 0,3% Sauerstoff, der Oxydgehalt ist vom Alter abhängig. Die Versuchsresultate sind folgende. Die tiefschwarze Modifikation absorbiert weit mehr Wasserstoff, als alle anderen Formen; die Höchstwerte der Absorption betrugen bei der grauschwarzen Modifikation 180 Vol. bei 190°, bei einer graustichig schwarzen 165 Vol. bei 40°, bei der tiefschwarzen 206 Vol. bei 0°. Die Wasserstoffabsorption des Rhodiums ist viel geringer, als die des Palladiums und

entspricht derjenigen des Platins. Rhodiumschwamm absorbiert wie Platinschwamm nur wenige Vol. Wasserstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2275—80. 13/12. [1/11.] 1919. Stuttgart. Lab. f. anorg. Ch. d. techn. Hochsch.) Richter.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Franz E. Sueß, *Krystallisationskraft und lineare Kraft wachsender Krystalle.* Zusammenfassende Übersicht über die bisher noch nicht völlig geklärte Frage (vgl. Bruhns u. Mecklenburg, Jahresber. d. Niedersächs. geol. Ver. Hannover **6**. 92; C. **1914**. I. 67. Becker und Day, Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 337; C. **1916**. II. 686). Besonders werden die Beobachtungen in dem Graben, der in dem Bette der Tepl bei Karlsbad hergestellt worden ist, herangezogen, wo der Wachstumsdruck der aus dem Thermalwasser ausgeschiedenen Aragonitkrystalle deutlich zu erkennen ist (F. E. Suess, Die Bildung der Karlsbader Sprudelschale unter Wachstumsdruck der Aragonikrystalle. Mitt. geol. Ges. Wien **2**. 392. [1909]). Die geologische Bedeutung der Erscheinung als aktiv wirkende Kraft, die Hebungen u. Verschiebungen von Gesteinsmassen zu bewerkstelligen imstande ist, wird hervorgehoben. Die theoretische Erklärung muß dem Physiker überlassen werden. (Naturwiss. Wchschr. N. F. **15**. 697—701.; N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 238. 22/2. 1919. Ref. Max Bauer.) Bister.

G. Tammann, *Die Entstehung des muscheligen Bruches.* Ob ein Körper ein homogenes Glas, ein einzelner Krystall oder ein Krystallitenkonglomerat ist, seine Bruchfläche wird muschelig sein, wenn nur den Krystalliten die Spaltbarkeit und die Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, fehlt und die Krystalliten gut miteinander verklebt sind. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 218—19. 16/5. 1919.) Byk.

L. C. Martin, *Die Durchlässigkeit von Biotit für ultrarote Strahlen.* Der Vf. setzt sich zum Ziel, die Veränderung der Durchlässigkeit von Biotit mit der Wellenlänge in den am meisten interessierenden Spektralgebieten, besonders bei 3 μ, zu untersuchen, wo so viele Substanzen Absorptionsbanden besitzen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch ein eigentümlicher Temperatureffekt auf die Durchlässigkeit entdeckt. Vf. behandelt ausführlich die optischen Eigenschaften des Systems von Spiegeln und Prismen, das er für seine Unterss. benutzt hat. Der Biotit konnte bei verschiedenen Tempp. in einem elektrischen, mit Asbest gefütterten Ofen, in dem sich ein Thermometer befand, untersucht werden. Im allgemeinen erhöht Temperaturzunahme stark die Absorption. Die Durchlässigkeit ist bei 200° um die Hälfte gegenüber derjenigen bei gewöhnlicher Temp. herabgesetzt. Der Effekt ist trotz kleiner Schwankungen innerhalb des Wellenlängenbereiches 1,0 μ bis 4,5 μ der gleiche. Der Temperatureffekt ist reversibel und zeigt keine Hysterese. Der Effekt der Temperaturerhöhung läßt sich nicht einfach durch Vergrößerung der absorbierten Schicht ersetzen. Für monochromatisches Licht ist die Änderung der Durchlässigkeit nahezu eine lineare Funktion der Temp. Vf. will die starke Temperaturveränderung der Absorption durch einen reversibeln Übergang des in dem Mineral enthaltenen Fe aus dem Ferri- den Ferrozustand erklären. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **96**. 185—200. 9/10. [3/3.] 1919.) Byk.

Dalloni, *Das Steinkohlengebiet an der Küste der Provinz Oran.* Besprechung der stratigraphischen u. petrographischen Verhältnisse des Steinkohlengebietes im westlichen Algier. Die Kohle ist ein typischer Anthrazit mit 5% flüchtiger Substanz; z. T. ist sie aber sehr unrein, erdig, zerreiblich, völlig mit ihrem schiefrigen Ganggestein untermischt und hinterläßt dann viel Asche. Der Heizwert beträgt 5000—8000 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1008—10. 19/5. 1919.) Bister.

Venturino Sabatini, *Vulkanische Explosionen. I. Explosive Eruptionen und ihre Phasen. Verbrennung des Wasserstoffs.* Zusammenfassende Bearbeitung der Kenntnis vom Wesen der explosiven Eruptionen. — Vulkanische Explosionen kommen

auf zwei verschiedene Arten zustande: sowohl durch eigentliche Explosionen, charakterisiert durch plötzliche Entstehung einer Gasmasse von sehr großem Volumen, Temp. und Druck, als auch durch einen Überhitzungsvorgang, wie wenn durch Erhitzung über bestimmte Grenzen hinaus ein Dampfkessel explodiert. Die von Fournet aufgestellte Hypothese, daß die vulkanische Auswurfstätigkeit mit dem Spratzen des Bleis, Silbers usw. auf eine Stufe zu stellen sei, d. h. daß durch Abkühlung die Lava ihre Lösungsfähigkeit für absorbiertes und gel. Gas plötzlich verliert, das nun wegen der Zusammenziehung der festwerdenden Lava mit starkem Druck ausgestoßen wird, setzt sehr einfache Verhältnisse voraus, da durch heftige chemische Rkk., wie sie im Erdinnern zweifellos stattfinden, die Erscheinung sehr kompliziert würde. Über die Zus. der Elementarmagmen, über die in und zwischen ihnen stattfindenden Rkk. und besonders über die relativen Mengen der in ihnen gel. vulkanischen Gase und ihre Umsetzungen weiß man bisher so gut wie gar nichts. Man kann aber vorläufig auch alle mechanischen Wrkgg. der Vulkanausbrüche allein durch den Wasserdampf erklären, der tatsächlich die gasförmigen Prodd. der vulkanischen Rauchsäule fast ganz allein ausmacht. Woher dieser Wasserdampf stammt, ist noch nicht festgestellt, aber wahrscheinlich entsteht er durch die teilweise Verbrennung von Wasserstoff. Dieser findet sich in von verschiedenen Forschern verschieden angegebener Menge im freien Zustand in den vulkanischen Prodd. Im Granit macht er, nach Gautier, 77% der okkludierten Gase aus. Der Wasserstoff kann entstanden sein aus dem durch Infiltration eingedrungenen W., das im Gaszustand im h. Erdinnern durch leicht oxydable Körper, wie Alkalimetalle, Mg, Mn, Fe, Si reduziert wird. Die Dissoziation des Wasserdampfes durch hohe Temp. dürfte eine sehr untergeordnete Bedeutung haben. Nach einer anderen Annahme kann der Wasserstoff auch besonders stark reduzierenden Magmaregionen entstammen, die ihn von vornherein enthalten. Mit der Lava aufsteigend, kommt der Wasserstoff in der Lava allmählich mit immer mehr aus der Atmosphäre absorbiertem Sauerstoff in Berührung, bis der Gehalt an letzterem so hoch ist, daß das Gemisch explosibel geworden ist. — Über das zur Stütze dieser Hypothesen zusammengetragene Material und über Einzelheiten ist das Original zu vergleichen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **27**. 360—64. [1/12. 1918.*].) Bister.

Venturino Sabatini, *Berechnungen über die Verbrennung des Wasserstoffs. Vergleich mit den gewöhnlichen Sprengstoffen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **27**. 360; vorst. Ref.) Die durch die Explosion von Knallgas in verschiedenen Tiefen in einem Vulkan erzeugten Kräfte und Arbeiten werden berechnet und mit den entsprechenden bei Nitroglycerin, Sprenggelatine und in verschiedenen Geschütztypen auftretenden Größen verglichen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **27**. 405—7. [15/12. 1918.*].) Bister.

Ph. Glangeaud, *Die nachträglich entstandene oder überlagernde vulkanische Gruppe des Massivs des Mont Dore.* Die Arbeit ist im wesentlichen von rein geologischem Interesse. Es wird mitgeteilt, daß der *Andesit des Plateaus Queureuilh*, entstanden durch einen der letzten Ergüsse des Puy de Sancy, im Kriege für die Fabrikation von Bottichen und Leitungsröhren ausgebeutet worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1157—59. 10/6. 1919.) Bister.

C. Dauzère, *Über die Bildung der Basaltsäulen.* Vf. findet für seine früher aufgestellte, von Longchambon (Bull. Soc. geol. **1913**. 38) aufgenommene Hypothese der B. der Basaltsäulen durch das Auftreten zelliger Wirbel in der geschmolzenen M. eine Bestätigung in seinen neueren Studien über zelliges *Erstarren* einer einige Millimeter dicken Schicht *von geschmolzenem Natronsalpeter.* Hierbei entsteht eine mkr. Nachbildung der Basaltsäulen mit allen den durch andere Theorien unerklärlichen Einzelheiten: nicht in Zellen zerfallener Hut, große Länge der

Säulen im Verhältnis zu ihrer Dicke, annäherndes Senkrechtstehen der Säulen, regelmäßige Querteilung usw. Den Mechanismus der B. prismatischer Zellen beim Erstarren eines Schmelzflusses durch Abkühlung von einer festgewordenen Kruste aus hat Vf. eingehend beschrieben in der Dissertation, Paris, 2/6. 1919. — Diese Theorie erklärt die B. einer großen Zahl von Säulenvorkommen. In anderen Fällen muß aber die Zusammenziehung der sich abkühlenden erstarrten M. zur Erklärung herangezogen werden, z. B. wenn ein Olivinkrystall durch eine Spalte zwischen zwei Säulen in der Mitte auseinandergerissen ist. Manchmal kann die gleichzeitige Bildungsweise nach beiden Teilungsmechanismen beobachtet werden. (C. r. d. l'Acad. **169**. 76—78. 15/7. 1919.) BISTER.

D. Organische Chemie.

David Leonard Chapman und **William Job Jenkins**, *Die Reaktion zwischen Acetylen und Mercurichlorid.* (Vgl. BRAME, Journ. Chem. Soc. London **87**. 427; C. **1905**. I. 1588.) Die von BIGINELLI in kleiner Menge erhaltene Verb. ClHg·CH : CHCl kann in guter Ausbeute erhalten werden, wenn man eine Lsg. von 72 g *Mercurichlorid* in 75 ccm absol. A. nach 5 Min. langem Einleiten von trocknem HCl 18 Stdn. mit *Acetylen* behandelt. *Verb.* $C_2H_2 \cdot HgCl_2$ bildet farblose Nadeln aus A., F. etwa 113°, l. in Ä., Bzl. Da die Verb. in Ä. nicht entsteht, dürfte anzunehmen sein, daß ein ionisierendes Mittel notwendig ist, und daß sich HgCl˙ und Cl′ an den ungesättigten KW-stoff anlagern. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 847—49. Juli. [10/6.] 1919. Oxford, JESUS College. The LEOLINE JENKINS Labb.) FRANZ.

J. Guyot und **L.-J. Simon**, *Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Methylalkohol.* Während nach DUMAS u. PÉLIGOT zur Darst. von Dimethylsulfat auf 1 Tl. CH_3OH 8—10 Tle. konz. H_2SO_4 erforderlich sind, wird nach CLAESSON durch Anwendung äquimolekularer Mengen die Ausbeute nicht vermindert. Die Vff. destillierten nun 1 Mol. CH_3OH mit 0,5, 1, 2 und 3 Mol. H_2SO_4 und erhielten bezw. 8,4, 22,2, 31,2 u. 44,4% der berechneten Menge Dimethylsulfat, wodurch die Angaben von DUMAS u. PÉLIGOT bestätigt sind. H_2SO_4 von 66° Bé. reagiert mit CH_3OH zunächst ausschließlich unter B. von Methylschwefelsäure:

$$\text{I.}\quad H_2SO_4 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3 \cdot O \cdot SO_3H + H_2O.$$

Diese zerfällt bei gewöhnlicher Temp. langsam, rascher bei 150—160° in H_2SO_4 und Dimethylsulfat:

$$\text{II.}\quad 2\,CH_3 \cdot O \cdot SO_3H \rightleftharpoons H_2SO_4 + (CH_3)_2SO_4;$$

das Gleichgewicht entspricht ungefähr der Zus. $H_2SO_4 + (CH_3)_2SO_4 + 3\,CH_3 \cdot O \cdot SO_3H$. Auf der Störung dieses Gleichgewichts durch Abdest. des Dimethylsulfats beruht die angegebene Darst. Ein Überschuß von H_2SO_4 wirkt erklärlicherweise ungünstig. CH_3OH wirkt auf Dimethylsulfat und Methylschwefelsäure zerstörend unter B. von Methyläther u. Schwefelsäure. Bei der Dest. eines im Gleichgewicht befindlichen Gemenges von H_2SO_4, Methylschwefelsäure, W. u. CH_3OH entweichen daher zunächst Methyläther, W. und CH_3OH, während sich im Rückstand H_2SO_4 anreichert. Aus dem hinterbleibenden Gemenge von H_2SO_4 und Methylschwefelsäure entsteht dann oberhalb 140° rasch Dimethylsulfat, aber um so schwieriger, je größer der Überschuß an H_2SO_4 ist. Da andererseits bei einem genügenden Wassergehalt oder einer unzureichenden Menge H_2SO_4 die B. von Methyläther stark überwiegt, erweist sich das von DUMAS und PÉLIGOT angegebene Mengenverhältnis von A. u. H_2SO_4 als das zweckmäßigste. Eine Verbesserung der Ausbeute kann nur durch Anwendung von Oleum u. Vermeidung von überschüssigem CH_3OH erzielt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 655—57. 13/10. 1919.) RICHTER.

Hans Meerwein, *Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer*

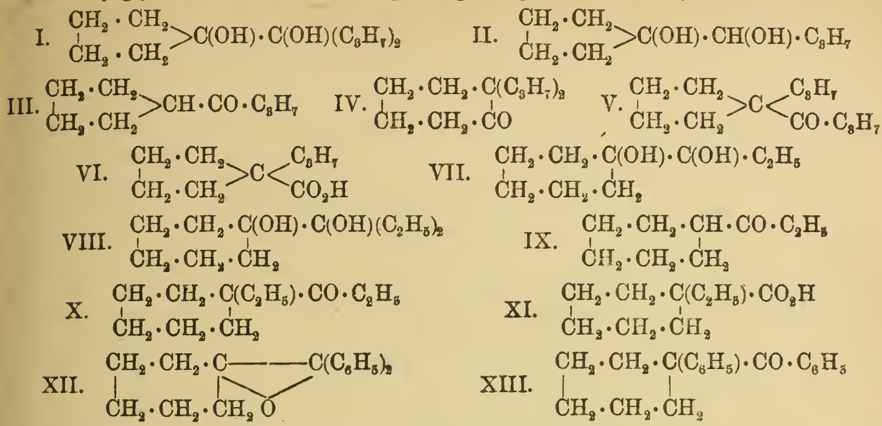
Radikale (*V. Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.*) (IV. Mitt.: Liebigs Ann. **417**. 255; C. **1919**. I. 632.) Die früheren Unterss. (Liebigs Ann. **396**. 200; C. **1913**. I. 1864) über die bei der Wasserabspaltung aus ditertiären α-Glykolen (Pinakonen) stattfindende Radikalwanderung (Pinakolinumlagerung) hatten zu dem Ergebnis geführt, daß bei diesen Umlagerungen keine n., charakterisierbaren Zwischenprodd., wie Äthylenoxyde oder Trimethylenverbb. auftreten, sondern daß hier unter Wasseraustritt eine wirkliche intramolekulare Atomverschiebung stattfindet. Bei unsymmetrischen Pinakonen vom Typus $(R)_2C(OH)-C(OH)(R')_2$, in denen die beiden Hydroxyle nicht gleichwertig sind, wird der Verlauf der Pinakolinumlagerung in erster Linie dadurch bestimmt, welches der beiden Hydroxyle bei der Wasserabspaltung als solches abgespalten wird. Als ganzes Hydroxyl wird aber offenbar das lockerer gebundene austreten. Sind beide Hydroxylgruppen annähernd gleich fest gebunden, so muß ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline auftreten, deren Mengenverhältnis sich bei wachsender Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der beiden Hydroxyle immer mehr zugunsten des einen Pinakolins verschieben muß. Aus dem Ergebnis läßt sich daher ein Rückschluß ziehen auf die relative Haftfestigkeit der beiden Hydroxyle im Pinakonmolekül. Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxyle ist aber wiederum in erster Linie bedingt durch die Natur der mit dem gleichen C-Atom verbundenen Radikale. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse erschien es möglich, die Affinitätsbeanspruchung der aliphatischen Radikale nach dieser Methode zu untersuchen. So entsteht bei der Umlagerung des *as-Dimethyldiäthylglykols* ausschließlich das Äthyltertiäramylketon:

$$(CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_2H_5)_2 \longrightarrow (CH_3)_2\overset{\overset{|}{O}}{\underset{|}{C}\cdot\underset{|}{C}}(C_2H_5)_2 \longrightarrow (CH_3)_2(C_2H_5)C\cdot CO\cdot C_2H_5.$$

Das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe ist also lockerer gebunden. Die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe muß also größer sein, als diejenige der Äthylgruppe.

Um festzustellen, welche Gesetzmäßigkeit diesem Ergebnis zugrunde liegt, und ob die Affinitätsbeanspruchung der n. aliphatischen Radikale mit steigender Kohlenstoffanzahl stetig abnimmt, hat Vf. das *as-Dimethyldi-n-propylglykol*, $(CH_3)_2O(OH)\cdot C(OH)(C_3H_7)_2$, u. das *as-Dimethyldi-n-butylglykol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_4H_9)_2$, untersucht. In beiden Fällen entstand ein Gemisch der beiden möglichen Pinakoline. Im ersteren Falle beträgt das Mengenverhältnis von Propyltertiärhexylketon, $(CH_3)_2(C_3H_7)C\cdot CO\cdot C_3H_7$, zum Methyldipropylaceton, $CH_3\cdot CO\cdot C(C_3H_7)_2(CH_3)$, etwa 10 : 8. Die Valenzbeanspruchungen der Methyl- und n-Propylgruppe sind also annähernd gleich groß, und zwar scheint diejenige der CH_3-Gruppe etwas größer zu sein, als die der C_3H_7-Gruppe. Bei dem as-Dimethyldi-n-butylglykol ist das Verhältnis von Butyltertiärheptylketon, $(CH_3)_2(C_4H_9)C\cdot CO\cdot C_4H_9$, zu Methyldibutylaceton, $CH_3\cdot CO\cdot C(C_4H_9)_2(CH_3)$, etwa 2 : 1. Die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe erscheint also wesentlich größer als die der Butylgruppe. Die Valenzbeanspruchung der n. aliphatischen Radikale nimmt also mit wachsender C-Anzahl nicht kontinuierlich ab, sondern wechselt periodisch. Der gleiche auffallende periodische Wechsel findet sich wieder bei den cyclischen Pinakonen. Es ergibt sich demnach übereinstimmend, daß den Alkylen mit ungerader C-Zahl eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt, als denjenigen mit gerader C-Zahl. Man wird jedoch annehmen müssen, daß die angegebene Periodizität nur in den Anfangsgliedern der Reihe klar hervortritt, indem mit wachsender C-Zahl auch innerhalb der Alkylgruppen ein gewisser Valenzausgleich stattfindet, wodurch die Unterschiede in der Affinitätsbeanspruchung allmählich verschwinden. Bei den Alkylen mit verzweigter Kette müssen die Unterschiede hinsichtlich der Affinitätsbeanspruchung noch ausgeprägter sein. In der Reihe Äthyl-, Isopropyl- und Tertiärbutylgruppe muß die Affinitätsbeanspruchung

ständig abnehmen. Hiermit stimmt die ältere Feststellung überein, daß Trimethyltertiärbutylglykol bei der Wasserabspaltung lediglich Hexamethylaceton liefert.



Spezieller Teil. I. Acyclische Pinakone. (Mitbearbeitet von **A. Schweinheim.**) *as-Dimethyldi-n-propylglykol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_3H_7)_2$. Aus Dimethylglykolsäuremethylester und n-Propylmagnesiumbromid in Ä. Als Nebenprod. entsteht Dimethylmonopropylglykol, das nicht völlig entfernt werden konnte. Farbloses, dickes Öl. Kp.$_{14}$ 95—115°. — Das *Dimethylmonopropylglykol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_3H_7$, wurde nicht isoliert. Es liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure *Propylisopropylketon*, $C_7H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C_3H_7$. Farbloses, pfefferminzartig riechendes, leicht bewegliches Öl. Kp. 135—136°. Entsteht auch durch Oxydation von Propylisopropylcarbinol. — *Semicarbazon.* Nadeln aus Lg. F. 119°. Das as-Dimethyldi-n propylglykol liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure ein Gemisch von Propyltertiärhexylketon u. 1,1,1-Methyldipropylaceton, von denen sich das letztere viel schneller mit Semicarbazid vereinigt, als ersteres (Trennung). — *1,1,1-Methyldi-n-propylaceton*, $C_{10}H_{20}O = (CH_3)(C_3H_7)_2C\cdot CO\cdot CH_3$. Farbloses, campherartig riechendes Öl. Kp. 191,5—192°. $D.^{20}_4$ 0,8351. $n_D^{20} = 1,42927$. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{23}ON_3$. Strahlig angeordnete, dicke Nadeln aus Lg. F. 149—150°. — *Methyldipropylessigsäure*, $C_9H_{18}O_2$. Durch Oxydation des vorstehenden Ketons mit Salpetersäure. Blättchen. Kp.$_{14}$ 118—122°. F. 44°. — *n-Propyltertiärhexylketon* (*4,4-Dimethyl-5-ketooctan*), $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2(C_3H_7)C\cdot CO\cdot C_3H_7$. Farbloses, campherartig riechendes Öl. Kp. 188,5—189°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{23}ON_3$. Nadeln aus PAe. F. 104°. — *Dimethylpropylessigsäure*, $C_7H_{14}O_2$. Aus vorstehendem Keton durch Oxydation mit Salpetersäure. Kp.$_{14}$ 105 bis 108°. — *as-Dimethyldi n-butylglykol*, $C_{12}H_{26}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_4H_9)_2$. Aus Dimethylglykolsäureester und n-Butylmagnesiumbromid. Kp.$_9$ 130,5—131°. Krystalle aus PAe. F. 32—32,5°. Als Nebenprod. bei der Darst. dieser Verb. entsteht *Dimethylmonobutylglykol*, $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_4H_9$. Kp.$_{10,5}$ 109 bis 113°. as-Dimethyldi-n-butylglykol liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure ein Gemisch von n-Butyltertiärheptylketon und 1,1,1-Methyldi-n-butylaceton, die sich als Semicarbazone voneinander trennen lassen. — *1,1,1-Methyldi-n-butylaceton*, $C_{12}H_{24}O = (CH_3)(C_4H_9)_2C\cdot CO\cdot CH_3$. Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp.$_{14}$ 107,5—108,5°. $D.^{20}_4$ 0,8380. $n_D^{20} = 1,43667$. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{27}ON_3$. Nadeln aus Lg. F. 108°. — Methyldibutylaceton liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *Methyldibutylessigsäure*, $C_{11}H_{22}O_2 = (CH_3)(C_4H_9)_2C\cdot CO_2H$. Dickfl. Öl. Kp.$_{18}$ 158—159°. — *n-Butyltertiärheptylketon* (*5,5-Dimethyl-6-ketodecan*), $C_{12}H_{24}O = (CH_3)_2(C_4H_9)C\cdot CO\cdot C_4H_9$. Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp.$_{16}$ 105,5—106,5°.

D.$^{20}_{4}$ 0,8323. n_D^{20} = 1,43420. Gibt kein krystallinisches Semicarbazon. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *Dimethyl-n-butylessigsäure*, $C_8H_{16}O_2$. Ziemlich dünnfl. Öl. Kp.$_{15}$ 120—122°. — *Tetraäthylglykol*, $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. Aus Diäthylketon durch Reduktion mit Magnesiumamalgam. F. 28°. Kp.$_{10}$ 110—112°. Liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure *Äthyltertiärheptylketon (3,3-Diäthyl-4-ketohexan)*, $C_{10}H_{20}O$ = $(C_2H_5)_3C\cdot CO\cdot C_2H_5$. (Ist von KOHN und SAMEC, Monatshefte f. Chemie **26**. 112. **28**. 748; C. **1905**. I. 431. **1907**. II. 1154 für ein *Alkylenoxyd* $C_{10}H_{20}O$ gehalten worden.) Farbloses, campherartig riechendes Öl. Kp. 194—195°. D.$^{20}_{4}$ 0,8501. n_D^{20} = 1,43519. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure glatt *Triäthylessigsäure*, $C_8H_{16}O_2$. F. 38°. Kp.$_{16}$ 121—122°. D.$^{40,8}_{4}$ 0,9119. $n_D^{40,8}$ = 1,42778. — $NaC_8H_{15}O_2 + 3H_2O$. Blättchen, wl. in verd. Natronlauge. — Durch die folgenden Verss. wurde noch festgestellt, daß bei der Pinakolinumlagerung des 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols die Äthyl-, nicht die Methylgruppe ihren Platz wechselt. Von einer allgemein gültigen Regel über die Wanderungsfähigkeit der Radikale kann demnach nicht die Rede sein, da z. B. beim 1,2-Dimethyl-1,2-diäthylglykol die Methylgruppe wandert. — *1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol*, $C_{17}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$. Aus Methyläthylglykolsäureester mit Phenylmagnesiumbromid. Farbloses, zähes Öl. Kp.$_{12}$ 202°. Liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure *1,1,1-Diphenyläthylaceton*, $C_{17}H_{18}O$ = $(C_6H_5)_2(C_2H_5)C\cdot CO\cdot CH_3$. Kp.$_{11}$ 179°. Derbe Blättchen aus PAe. F. 27°. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{21}ON_3$. Nadeln aus A. F. 199—200°. Das Keton liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit *α,α-Diphenylbuttersäure*, $C_{16}H_{16}O_2$ = $(C_6H_5)_2(C_2H_5)C\cdot CO_2H$. Farnkrautartig verwachsene Blättchen aus A. F. 172—173,5°. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird das Diphenyläthylaceton in Essigsäure und *1,1-Diphenylpropan*, $(C_6H_5)_2CH\cdot C_2H_5$, Kp. 274—280°, gespalten.

II. Cyclische Pinakone. (Mitbearbeitet von F. **Kremers**.) *as-Di-n-propyltetramethylenglykol* (I.) und *Monopropyltetramethylenglykol* (II.) entstehen nebeneinander aus 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester und n-Propylmagnesiumbromid u. konnten nicht voneinander getrennt werden. Das Gemisch wurde daher direkt der Wasserabspaltung mit Schwefelsäure unterworfen. Monopropyltetramethylenglykol liefert hierbei *Butyrylcyclopentan*, $C_9H_{16}O$ (III.). Farbloses, pfefferminz- und ketonartig riechendes Öl. Kp. 198°. — *Oxim*. Farbloses Öl. Kp.$_{21}$ 135—138°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}ON_3$. Nadeln aus Lg. F. 110—111°. Das as-Dipropyltetramethylenglykol liefert bei der Wasserabspaltung ein Gemisch von 2,2-Dipropylcyclohexanon und 1,1-Propylbutyrylcyclopentan, die sich als Semicarbazone voneinander trennen lassen. — *2,2-Dipropylcyclohexanon*, $C_{12}H_{22}O$ (IV.). Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp.$_{17}$ 119—120°. D.$^{20}_{4}$ 0,9062. n_D^{20} = 1,46172. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *α,α*-Dipropyladipinsäure. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}ON_3$. Rosettenförmig gruppierte Nadeln aus A., die nach einiger Zeit in prismatische, anscheinend monokline Krystalle übergehen. F. 182°, wl. in k. A., unl. in Lg. u. Ä. — *1,1-Propylbutyrylcyclopentan*, $C_{12}H_{22}O$ (V.). Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp.$_{18}$ 115—117°. D.$^{20}_{4}$ 0,8952. n_D^{20} = 1,45544. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}ON_3$. Rhombische Tafeln aus Lg. F. 116°. Wurde nicht ganz rein erhalten. 1,1-Propylbutyrylcyclopentan liefert bei der Oxydation *1,1-Propylcyclopentancarbonsäure*, $C_9H_{16}O_2$ (VI.). Kp.$_{18}$ 142°. Farblose Nadeln. F. 47°. Die vorher erwähnte *α,α*-Dipropyladipinsäure wurde zur Identifizierung als Dimethylester mit Natrium in Dipropylcyclopentanoncarbonsäureester übergeführt, und aus diesem *2,2-Dipropylcyclopentanon* dargestellt. Farbloses, campher- u. pfefferminzartig riechendes Öl. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{23}ON_3$. Rhombische Blättchen aus A. F. 211°. — *as-Diäthylpentamethylenglykol* (VIII.). Aus 1,1-Cyclohexanolcarbonsäuremethylester und Äthylmagnesiumbromid. Konnte nicht rein erhalten werden. Kp.$_{16}$ 136—143°. Als Nebenprod. entsteht *Monoäthylpentamethylenglykol*, $C_9H_{18}O_2$ (VII.)

Farblose Nadeln aus PAe. F. 61—63°. Auch hier wurde das Gemisch beider Glykole der Wasserabspaltung mit Schwefelsäure unterworfen. Die entstehenden Ketone ließen sich trennen, indem nur das eine ein Oxim liefert. Monoäthylpentamethylenglykol liefert bei der Wasserabspaltung *Propionylcyclohexan* (*Hexahydropropiophenon*), $C_9H_{16}O$ (IX.). Farbloses, nach Amylacetat riechendes Öl. Kp. 196°. $Kp_{.19}$ 88—89°. $D.^{20}{}_4$ 0,9105. $n_D{}^{20}$ = 1,45304. — *Oxim*, $C_9H_{17}ON$. $Kp_{.23}$ 130 bis 142°. Quadratische Tafeln aus verd. A. F. 70—72°. — *Semicarbazon*. Blättchen aus A. F. 150—152°. — as-Diäthylpentamethylenglykol liefert bei der Wasserabspaltung *1,1-Äthylpropionylcyclohexan*, $C_{11}H_{20}O$ (X.). Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. $Kp_{.21}$ 109—111°. $D.^{20}{}_4$ 0,9178. $n_D{}^{20}$ = 1,46292. Gibt weder Oxim, noch Semicarbazon. Liefert bei der Oxydation *1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure*, $C_9H_{16}O_2$ (XI.). Krystallinische M. $Kp_{.15}$ 140°. — Das früher (LIEBIGS Ann. **396**. 239; C. **1913**. I. 1864) beschriebene *as-Diphenylpentamethylenglykol* hatte bisher bei der Wasserabspaltung nur ein sogenanntes α-Pinakolin, das *as-Diphenylpentamethylenoxyd* (XII.) geliefert. Jetzt ist es gelungen, letzteres durch Dest. mit Chlorzink in ein wahres β-Pinakolin, das *1,1-Phenylbenzoylcyclohexan*, $C_{19}H_{20}O$ (XIII.), umzulagern. Kp. 340—350°. Krystalle aus A. oder PAe. F. 73—74°. Zerfällt beim Schmelzen mit Alkali in Benzoesäure und *Phenylcyclohexan*, $C_{12}H_{16}$. Kp. 235 bis 236°. Farblose Blätter. F. 7—8°. (LIEBIGS Ann. **419**. 121—75. 21/10. 1919. [30/9. 1918.] Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

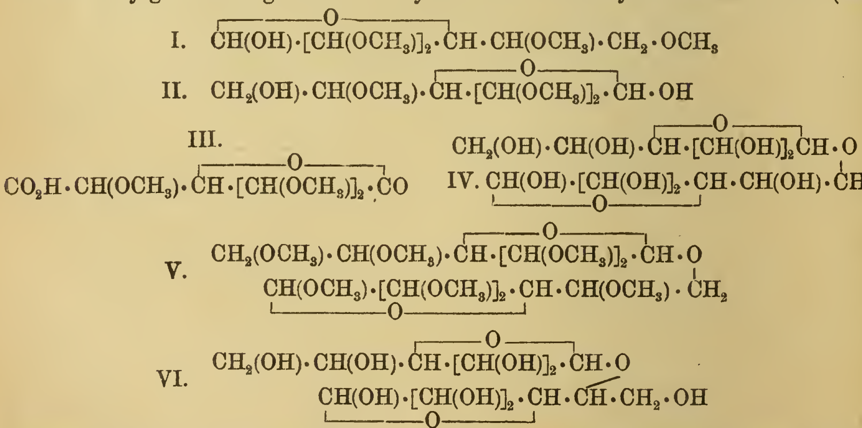
Arturo Bornträger, *Über die Reaktionen zwischen neutralem Kaliumsulfat und Weinsäure unter verschiedenen Bedingungen, und über das Verhalten von saurem Kaliumsulfat gegen Alkohol.* Auf Grund kritischer Sichtung des Schrifttums und eigener Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Ä. ist ohne Einw. auf $KHSO_4$, desgl. vollständig absol. A. Schwach wasserhaltiger A. bewirkt die Umsetzung von $KHSO_4$ in K_2SO_4 und freie H_2SO_4, jedoch nur unvollständig oder wenigstens sehr langsam. Eine trockene, äquimolekulare Mischung aus K_2SO_4 u. Weinsäure zieht kaum W. aus der Luft an und bleibt deshalb unverändert; desgl. vermögen Ä. und absol. A. nichts daraus zu lösen. Wasserhaltiger A. bewirkt eine partielle Rk. unter B. von Kaliumbitartrat u. $KHSO_4$, letzteres erleidet dann allmählich die Spaltung in K_2SO_4 und freie H_2SO_4. Wird eine verd., wss. Lsg. von K_2SO_4 und Weinsäure zur Trockne verdampft, so geht beim Extrahieren mit Ä. nur freie Weinsäure in Lsg. Gegenüber von A. verhält sich der Rückstand wie die trockene Mischung. Es bleibt sich also gleich, ob man äquimolekulare Lsgg. von K_2SO_4 und Weinsäure oder von $KHSO_4$ und Kaliumbitartrat zur Trockne verdampft und dann mit wss. A. behandelt. Auf die gleichen Verhältnisse hat man Rücksicht zu nehmen bei der Best. freier H_2SO_4 in Weinen. (Annali Chim. Appl. **12**. 1—23. [April 1919.] Portici, Lab. f. landw. Chemie.) GRIMME.

James Colquhoun Irvine und **James Scott Dick**, *Die Konstitution der Maltose. Ein neues Beispiel für den Abbau in der Zuckergruppe.* (Vgl. PURDIE, IRVINE, Journ. Chem. Soc. London **87**. 1022; C. **1905**. II. 759.) Bei der früheren Unters. des Heptamethylmethylmaltosids wurde durch Hydrolyse krystallisierte Tetramethylglucose erhalten, die gleichzeitig entstehende Trimethylglucose konnte aber nicht isoliert werden. Da anzunehmen ist, daß die noch zu suchende Trimethylglucose mit der von PURDIE u. BRIDGETT (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1037; C. **1903**. II. 659) beschriebenen identisch ist, diese aber auch keine krystallisierten Abkömmlinge liefert, wurde sie durch energische Oxydation mit HNO_3 in Trimethylzuckersäurelacton übergeführt, womit bewiesen ist, daß im ursprünglichen Zucker die primäre Alkoholgruppe frei ist. Nachdem so die Möglichkeit zur Identifizierung geschaffen war, wurde Methylmaltosid nach dem Verf. von MILLS aus Heptaacetyljodmaltose über das acetylierte Methylmaltosid dargestellt. Bei der erschöpfenden Methylierung dieses Stoffes konnten aber nur 6 CH_3 eingeführt werden, und als

das Prod. hydrolysiert wurde, entstand neben Tetramethylglucose eine Dimethylpentose, die wahrscheinlich ein Derivat der Arabinose ist. Der so nachgewiesene Abbau tritt fast ohne Zweifel bei der Einw. von HJ auf Octaacetylmaltose ein.

Experimentelles. *Octaacetylmaltose*, aus Maltose, Acetanhydrid u. Natriumacetat beim Erhitzen in 30 Minuten, Krystalle aus A., F. 157°. — *Hexaacetylmethylglucoarabinosid* (?), aus 5 g Octaacetylmaltose in Methylenchlorid und HJ; nach höchstens $^1/_2$ Stde. werden CH_2Cl_2 und HJ im hohen Vakuum entfernt; der Rückstand wird in Methylalkohol mit Ag_2CO_3 geschüttelt; Krystalle aus Methylalkohol, F. 117°; gibt beim Schütteln mit wss. $Ba(OH)_2$ *Methylglucoarabinosid*, Sirup. — *Hexamethylmethylglucoarabinosid*, $C_{18}H_{34}O_{10}$, aus Methylglucoarabinosid mittels CH_3J und Ag_2O erhalten, farbloser, zäher Sirup, wl. in W., ll. in vielen organischen Fll., $[\alpha]_D^{20} = +78,8°$ (c = 4,875 in W.), ist wahrscheinlich ein Gemisch von α- u. β-Form. — Liefert beim Kochen mit 5%ig. wss. HCl in 30 Min. die bei Kp.$_{0,5}$ 125° abzudestillierende *Tetramethylglucose*, $C_{10}H_{20}O_6$, Krystalle aus PAe., F. 85—87°, und die nur schwer und unter Verlusten destillierende *Dimethylarabinose*, $C_7H_{14}O_5$, glasige M., sll. in W. und vielen organischen Fll. außer PAe., $[\alpha]_D^{20} = +57,7°$ (c etwa 5 in W.), reduziert leicht FEHLINGsche Lsg., gibt keine krystallisierten Derivate. — *Dimethylmethylarabinosid*, $C_8H_{16}O_5$, aus Dimethylarabinose nach FISCHERs Verf., farbloser Sirup, Kp.$_{0,1}$ 120°, $n_D = 1,4620$, reduziert erst nach Hydrolyse. — *Trimethylmethylarabinosid*, $C_9H_{18}O_5$, aus Dimethylmethylarabinosid, CH_3J und Ag_2O, farblose Fl., Kp.$_{0,08}$ 94—96°, $n_D = 1,4460$. — *Trimethylzuckersäurelacton*, $C_9H_{14}O_7$, aus 3,5 g Trimethylglucose in 50 ccm HNO_3 bei 80° und 3-stdg. Stehen bei 65°, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = 43,2° \longrightarrow 24,0°$ in 50%ig. A. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 593—602. Juni. [3/5.] 1919. St. Andrews, Univ. United College of ST. SALVATOR und ST. LEONARD. Chem. Research Lab.) FRANZ.

Walter Norman Haworth und **Grace Cumming Leitch**, *Die Konstitution der Disaccharide.* Teil III. *Maltose.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **113**. 188; C. **1919**. I. 515.) Bei der vollständigen Methylierung der *Maltose* (vgl. auch IRVINE und DICK, Journ. Chem. Soc. **115**. 593; vorst. Ref.) entsteht unter Eintritt von 8 CH_3 Heptamethylmethylmaltosid, das bei der Hydrolyse in Tetramethylglucose (I.) und Trimethylglucose (II.) zerfällt. Tetramethylglucose konnte durch Vergleich mit der schon bekannten Verb. I. identifiziert werden, die Konstitution der Trimethylglucose folgt aus der Oxydation zu Trimethylzuckersäurelacton (III.).



Demnach muß in der Maltose (IV.) die reduzierende Gruppe der einen Glucosemolekel mit der primären Alkoholgruppe der zweiten ätherartig verbunden sein; dem Heptamethylmethylmaltosid kommt dann die Formel V. zu. Nach dem Ver-

halten gegen Maltase und Emulsin ist Maltose Glucose-α-glucosid, und da sie als Glied der d-Reihe steigende Mutarotation zeigt, ist sie β-Glucose-α-glucosid. *Isomaltose* hat wahrscheinlich dieselbe Struktur wie Maltose, ist aber ein β-Glucosid. *Cellobiose* ist dem Milchzucker sehr ähnlich; da aus Cellulose dieselbe Trimethylglucose wie aus Milchzucker erhalten worden ist, dürfte Cellobiose die Formel VI. haben.

Experimentelles. *Heptamethylmethylmaltosid*, $C_{20}H_{38}O_{11}$ (V.), aus Maltose, Methylsulfat und 30%ig., wss. NaOH; bis zum Verschwinden des Reduktionsvermögens arbeitet man bei 35—40°, dann bei 70°, schließlich erhitzt man auf 100°, wobei die Reagenzien so zugesetzt werden, daß die Lsg. immer schwach alkal. bleibt; das mit Chlf. ausgezogene Prod. ist ein farbloser Sirup, $Kp_{\cdot 0,09}$ 189—190°, $n_D = 1,4698$, $[\alpha]_D = +81,4°$ (c = 1,345 in W.), = +89,6° (c = 1,395 in A.), reduziert nicht. Liefert bei der Hydrolyse mit 5%ig. HCl bei 85—100° *Tetramethylglucose* (I.) und *Trimethylglucose*, $C_9H_{18}O_6$ (II.), farbloser Sirup, $Kp_{\cdot 0,23}$ 171°, $n_D = 1,4792$, $[\alpha]_D = 69,3° \longrightarrow 71,0°$ (c = 1,816 in W.), = +61,4° (c = 2,151 in Aceton). — *Trimethylzuckersäurelacton*, $C_9H_{14}O_7$ (III.), aus 3,5 g Trimethylglucose (II.) und 40 ccm HNO_3 (D. 1,2) bei $3^1/_2$-stdg. Erwärmen auf 80—68°, gelblicher Sirup, $[\alpha]_D = +78° \longrightarrow 40°$ in W., verhält sich gegen Basen wie eine Lactonsäure. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 809—17. Juli. [2/6.] 1919. St. Andrews, Univ. United College of St. Salvator und St. Leonard.) Franz.

Joseph Reilly, *Additionsverbindungen aromatischer Amine und ihrer Nitrosoderivate mit Metallsalzen. p-Nitrosodi-n-butylanilin* gibt Doppelsalze mit den Chloriden von Zn, Cd, Cu (Cuprisalz), Hg (Mercurisalz) (vgl. Reilly u. Hickinbottom, Journ. Chem. Soc. London **113**. 99; C. **1919**. I. 437), Fe (Ferrisalz), Mn (Manganosalz), Sn (Stannisalz) u. mit den Nitraten von Ni, Co u. Cu. — *5-Nitroso-n-butyl-o-toluidin* gibt ein Doppelsalz mit $CuCl_2$. Auch die sekundären und tertiären Amine, wie *Mono-* u. *Dibutylanilin*, verbinden sich mit Metallsalzen. Ebenso wurden Verbb. von *Methylanilin* und *Butylanilin* mit Kobaltochlorid, $ZnCl_2$ u. $CdCl_2$ dargestellt, Anschließend theoretisch-spekulative Betrachtungen über die Bindungsform in diesen Verbb. u. über das Verhalten der verschiedenen organischen Basen bei der Verb. mit Metallsalzen. (Chem. News **119**. 161. 26/9. 1919.) Rühle.

Richard Anschütz, *Über ein neues Disalicylid.* (Unter Mitarbeit von **Alfred Lublin**, **Georg Metzges** und **Hans Jansen**.) In einer früheren Unters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2733; C. **1914**. II. 1311) zeigte Vf. die B. des *Dithiosalicylids*, $[S\cdot C_6H_4\cdot CO]_2$, beim Erhitzen der *Acetylthiosalicylsäure* unter vermindertem Druck. Ganz analog entsteht bei der Dest. des *Aspirins*, der Acetylsalicylsäure, unter vermindertem Druck ein dem Dithiosalicylid entsprechendes *Disalicylid* vom F. 199—200°, das bereits von Einhorn u. Pfeiffer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2951; C. **1901**. II. 1002) auf anderem Wege dargestellt worden ist. Daneben bildet sich eine isomere, bei 213° schm. Verb. Beide Verbb. entstehen auch aus *Salicoylsalicylsäure* oder *Diplosal* und aus *Acetyldiplosal* beim Erhitzen unter vermindertem Druck, u. Vf. nimmt daher an, daß bei der Dest. des Aspirins das Acetyldiplosal als Zwischenprod. sich bildet:

$$2\,C_6H_4{<}^{COOH}_{O\cdot COCH_3} \xrightarrow{-CH_3\cdot CO_2H} C_6H_4{<}^{COOH}_{O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot COCH_3} \xrightarrow{-CH_3\cdot CO_2H}$$

$$C_6H_4{<}^{CO\cdot O}_{O\cdot CO}{>}C_6H_4.$$

Das bei 199—200° schm. Disalicylid und die isomere Verb. vom F. 213° lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chlf. leicht voneinander trennen. Erstere Verb. ist 8-mal schwerer l. als die zweite. Vf. glaubte anfangs in der neuen, isomeren Verb. das Disalicylsäureanhydrid (I.) unter Händen zu haben, zumal da er feststellte, daß das *Acetylsalicylsäureanhydrid* (II.) bei der Dest. unter vermindertem

Druck auch beide Verbb. liefert. Beim genauen Studium des Verhaltens der neuen Verb. vom F. 213° gegen NH_3, Anilin und p-Toluidin in Chlf.-Lsg., gegen Methyl- oder Äthylalkohol kommt Vf. zu der Erkenntnis, daß in ihr das wahre *Disalicylid*, $O<\begin{matrix}C_6H_4\cdot CO\\ CO\cdot C_6H_4\end{matrix}>O$, vorliegt. Von dem Einhorn-Pfeifferschen, bei 200° schm. *β-Disalicylid* unterscheidet sich das neue *α-Disalicylid* nicht nur durch den 13° höher liegenden F., sondern durch seine leichte, halbseitige Aufspaltung beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° zu dem Methylester des Diplosals:

$$\begin{matrix}O\cdot C_6H_4\cdot CO\\ |\qquad\qquad |\\ CO\cdot C_6H_4\cdot O\end{matrix}\ \xrightarrow[100^0]{CH_3OH}\ \begin{matrix}O\cdot C_6H_4\cdot CO_2CH_3\\ |\\ CO\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}.$$

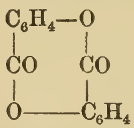
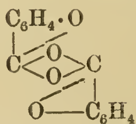
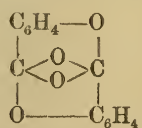
Das *β*-Disalicylid wird unter diesen Bedingungen von Methylalkohol nicht angriffen; es geht, auf 150° mit Methylalkohol erhitzt, in Salicylsäuremethylester sehr allmählich über. Die Einw. von NH_3 auf das *α*-Disalicylid ist so aufzufassen, daß das zunächst entstehende *O-Salicoylsalicylamid* in das *N-Salicoylamid* oder *Disalicoylimid* sich umlagert, das in Alkalien mit gelber Farbe l. ist u. Metallverbb. gibt (vgl. Schulerud, Journ. f. prakt. Ch. [2] **22**. 289; C. **80**. 650):

$$\begin{matrix}O\cdot C_6H_4\cdot CO\\ |\qquad\qquad |\\ CO\cdot C_6H_4\cdot O\end{matrix}\ \xrightarrow{NH_3}\ \begin{matrix}O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2\\ |\\ CO\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}\ \longrightarrow\ \begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CO\\ HO\cdot C_6H_4\cdot CO\end{matrix}>NH.$$

Ebenso ist die Einw. von Anilin und p-Toluidin auf *α*-Disalicylid aufzufassen: B. von *Disalicoylanilid* (III.) und *Disalicoyl-p-toluidid* (IV.). Widerstandsfähiger als das *α*-Disalicylid ist das *β*-Disalicylid gegen NH_3, Anilin und p-Toluidin. Mit NH_3 in Chlf.-Lsg. behandelt, geht das *β*-Disalicylid viel langsamer in *Disalicoylimidammonium* über als das *α*-Disalicylid; daneben entsteht Salicylamid. Mit Anilin und p-Toluidin in Chlf.-Lsg. reagiert *β*-Disalicylid nicht. Bei der Dest. des reinen *β*-Disalicylids, das man durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° von jeder Spur *α*-Disalicylid befreien kann, unter 12 mm Druck verwandelt es sich zum Teil in *α*-Disalicylid, das seinerseits unter denselben Bedingungen zum Teil in *β*-Disalicylid übergeht. Auch *Tetrasalicylid* und *Polysalicylid* geben bei der Dest. unter vermindertem Druck *α*- und *β*-Disalicylid nebeneinander. Aus diesen Verss. erhellt die nahe Verwandtschaft von *α*- und *β*-Disalicylid. Dem ersteren ist wahrscheinlich die Formel V., dem *β*-Disalicylid die Formel VI. oder VII. zuzuschreiben. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß das *Disalicylsäureanhydrid*, über das er demnächst zu berichten hofft, beim Destillieren unter vermindertem Druck in die beiden Disalicylide sich umlagert. Bisher ist es ihm gelungen, aus o-Brombenzoesäuremethylester u. Salicylsäuremethylesterkalium mit „Naturkupfer C" den *Disalicylsäuremethylester*, $O[C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$, $Kp._{13}$ 180°, und daraus die Disalicylsäure, $O[C_6H_4CO_2H]_2$, F. 113°, darzustellen.

I. $O<\begin{matrix}C_6H_4\cdot CO\\ C_6H_4\cdot CO\end{matrix}>O$ II. $\begin{matrix}CH_3CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\\ CH_3CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\end{matrix}>O$

III. $\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CO\\ HO\cdot C_6H_4\cdot CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ IV. $\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CO\\ HO\cdot C_6H_4\cdot CO\end{matrix}>N^4\cdot C_6H_4\cdot CH_3{}^1$

V.  VI.  VII. 

Experimentelles. *α*-Disalicylid durch Erhitzen von Aspirin unter vermindertem Druck, der 20 mm nicht übersteigen darf, da sonst *Xanthon* oder *Diphenylenketonoxyd*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ O\end{matrix}>C_6H_4$, sich bildet. Kleine, glänzende, prismatische Krystalle (F. 213°) aus Chlf., frei von Krystall-Chlf. In W. unl., swl. in den übrigen

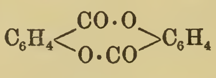
gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas leichter l. in Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spaltet es sich in Xanthon u. CO_2; l. in Alkalilauge unter B. von Alkalisalicylat. — *β-Disalicylid* (F. 199—200°) geht beim Erhitzen unter gewöhnlichen Druck ebenfalls in Xanthon und CO_2 über. — *Diplosalmethylester*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4COO\cdot CH_3$ (F. 86—87°) aus 2 g α-Disalicylid und 100 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr (100°). Ll. in Methylalkohol. Mit NaOH wird seine methylalkoh. Lsg. in Salicylsäuremethylester u. Natriumsalicylat zerlegt. Eisenchlorid erzeugt violettbraune Färbung; ein Beweis für das Vorhandensein eines freien Phenolhydroxyls. — *Diplosaläthylester*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Krystalle vom F. 59° aus verd. A. Aus α-Disalicylid (6 g) und Äthylalkohol (150 ccm) im geschlossenen Rohr. — *Disalicoylimidammonium*, $(HO\cdot C_6H_4\cdot CO)_2N\cdot NH_4$, aus Disalicoylimid (Darst. nach SCHULERUD, Journ. f. prakt. Ch. **22**. 288; C. **80**. 650) u. NH_3 oder aus α- oder β-Disalicylid in Chlf. u. NH_3. Kanariengelber Nd., dessen Farbe beim Aufbewahren heller wird unter Abspaltung von NH_3. In wss. Lsg. scheidet sich allmählich bei gewöhnlicher Temp. Disalicoylimid aus. Seine methyl- und äthylalkoh. Lsgg. sind beständiger. Diese geben mit Metallsalzen die Metallverbb. des Disalicoylimids. — *Disalicoylimidsilber*, hellgelber Nd., krystallwasserfrei. — *Disalicoylimidcalcium*, hellgelber Nd., enthält 2 Mol. Krystallwasser. — *Disalicoylimidstrontium*, kanariengelber Nd., krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser. — *Disalicoylimidbarium*, grüngelber Nd., enthält 1 Mol. Krystallwasser. — *Disalicoylimidquecksilber*, blaßgelber Nd., krystallwasserfrei. — *Disalicoylimidkupfer*, grünlicher Nd., enthält kein Krystallwasser. — *Disalicoylimidblei*, blaßgelber, krystallwasserfreier Nd. — *Disalicoylanilid*, $[HO\cdot C_6H_4\cdot CO]_2N\cdot C_6H_5$, aus α-Disalicylid (5 g) und Anilin (4 g). Kleine Nädelchen aus A. (F. 165°). Beim Erwärmen mit verd. KOH u. Einleiten von CO_2 fällt Salicylsäureanilid aus (F. 136°). Mit verd. Mineralsäuren erhitzt, geht das Disalicoylanilid in Salicylsäure und das entsprechende Anilinsalz über. Mit $FeCl_3$ braunrote Färbung. — *Disalicoyl-p-toluidid*. Krystalle aus A. (F. 149°). Aus α-Disalicylid u. p-Toluidin in Chloroformlsg. im geschlossenen Rohr (100°). — Am Schluß seiner Unters. führt Vf. die Dest. der vier Salicylide, des Diplosals, des Acetyldiplosals und des Acetylsalicylsäureanhydrids unter vermindertem Druck aus, verfolgt quantitativ den Übergang des α-Disalicylids in β-Disalicylid und bestimmt die Mengen der beiden Disalicylide, die bei der Dest. der genannten Verbb. sich bilden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1875—95. 11/10. [25/8.] 1919. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) WEGE.

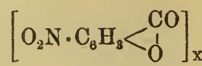
G. Schroeter, *Salosalicylid und die polymeren Salicylide.* Anknüpfend an die Unterss. von SCHROETER und EISLEB (LIEBIGS Ann. **367**. 153; C. **1909**. II. 698) über das Dianthranilid gewinnt der Vf. synthetisch ein ähnlich gebautes Disalicylid, *Salosalicylid*, das er mit den bekannten Salicyliden, insondere dem chloroformlöslichen von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. **273**. 73. 94; C. **93**. I. 153. 154) vergleicht. Er findet beträchtliche Unterschiede im chemischen Verhalten und sieht die Verb. $C_{28}H_{16}O_8$ von ANSCHÜTZ als „Polymolekül" der seinigen an im Sinne seiner Unters. über polymere Ketene (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2697; C. **1917**. I. 173). Er verwirft die früher von ihm selbst (LIEBIGS Ann. **367**. 166; C. **1909**. II. 698) und jetzt von ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1882; vorst. Ref.), vorgeschlagene Deutung der Polymerie durch unitäre Formeln; er nimmt vielmehr an, daß die Salicylidmoleküle durch Molekularvalenzen, die als Resultante aller überschüssigen Kräfte im Molekül zu betrachten seien, vereinigt werden.

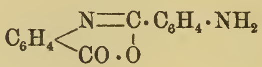
Salicylosalicylsäurechlorid, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$, aus *Salicylosalicylsäure* („*Diplosal*") beim Erwärmen mit $SOCl_2$. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 99°. — *Salicylosalicylsäureanilid*, aus dem obigen Chlorid und Anilin in Ä. unter Kühlung. Filzige Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 160,5°. — *Salicylosalicylsäure-p-phenetidid*, aus dem obigen Chlorid und p-Phenetidin in Bzl. Krystalle aus A., F. 154°.

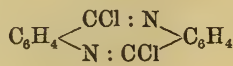
see f. ... v. 91 p. 1124

— *Salicylosalicylglycinester*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus obigem Chlorid in Bzl. und Glycinesterhydrochlorid in W. durch Schütteln mit wss. $NaHCO_3$. Rhomboeder aus Ä. oder A., F. 90—91°. Gibt bei alkal. Spaltung Salicylsäure und „*Salicylursäure*" (vgl. E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 219; C. **1909**. I. 650), bezw. deren *Äthylester*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, verfilzte Nadeln aus Ä. oder W., F. 88°. — *Salicylosalicylsäuremethylester*, aus dem Chlorid und w. CH_4O. Krystalle, F. 88°. — *Salosalicylid* (I.), durch 5-stündiges Kochen von Salicylosalicylsäurechlorid in Bzl. mit Diäthylanilin. Die getrockneten Krystalle schm., schnell erhitzt, bei 234°, aus Nitrobenzol mehrfach umkrystallisiert bei 214—217°; die aus Bzl. erhaltenen Krystalle schm. bei 204—208°. Die Substanz ist wl. in A. und zeigt, gel. in Nitrobenzol, sowohl ebullioskopisch wie kryoskopisch das der Formel $C_{14}H_8O_4$ entsprechende Mol.-Gew.

I. 

II. 

III. 

IV. 

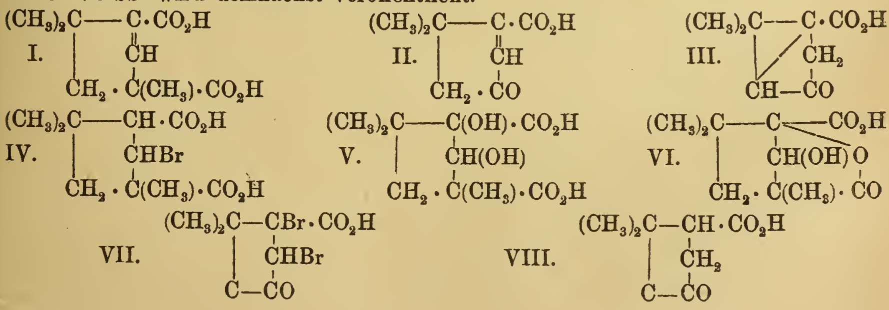
Vergleichung des *Salosalicylides* mit dem „*Chloroform-Salicylid*" von Anschütz: 1. Salosalicylid wird bei 3-stünd. Kochen mit Eg. in Salicylosalicylsäure übergeführt; Chloroform Salicylid wird durch 8-tägiges Kochen nicht angegriffen. — 2. Salosalicylid gibt bei 10 Minuten langem Kochen mit 4%ig. Lsg. von HCl in CH_4O Salicylosalicylsäuremethylester; Chloroform-Salicylid kann mit 20%ig. Lsgg. von HCl in Eg. oder CH_4O unzers. gekocht werden. — 3. Salosalicylid gibt mit Anilin, bezw. p-Phenetidin bei 70° Salicylosalicylsäureanilid, bezw. -p-phenetidid; Chloroform-Salicylid wird durch mehrstünd. Kochen mit Anilin nicht verändert. — 4. Salosalicylid gibt bei 5 Min. langem Kochem mit CH_4O, worin wenig Na aufgelöst ist, Salicylsäuremethylester; Chloroform-Salicylid verhält sich gegen alkoh. Na-Äthylat ebenso, vgl. Schroeter, Eisleb, Liebigs Ann. **367**. 166; C. **1909**. II. 698. Auch Salicylosalicylsäure wird durch k., sehr verd. Natronlauge zu Salicylsäure verseift. — 5. Bei kurzem Behandeln mit konz. H_2SO_4 in Nitrobenzollsg. wird Salicylosalicylsäure völlig in Salicylsäure übergeführt, während Salosalicylid zum Teil, Chloroform-Salicylid ganz unverändert bleibt. — 6. Bei der Behandlung mit h. Acetanhydrid und konz. H_2SO_4 liefert Salicylosalicylsäure *Acetylsalicylosalicylsäure*, $C_{16}H_{12}O_6$; Chloroform-Salicylid gibt *Acetyltetrasalicylsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. — 7. Salosalicylid gibt beim Lösen in konz. HNO_3 *5-Nitrosalicylsäure* Chloroform-Salicylid gibt, in $H_2SO_4 + HNO_3$ unter Kühlung vorsichtig eingetragen, *Nitrosalicylid* (II.); bei längerer Einw. von HNO_3 bei Ggw. von Nitrobenzol entsteht *Nitrotetrasalicylsäure*, $O_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot [O \cdot C_6H_4 \cdot CO]_3 \cdot OH$, die sich gegen Phenolphthalein zweibasisch verhält und beim Erwärmen mit überschüssiger Lauge in 1 Mol.-Gew. Nitrosalicylsäure und 3 Mol.-Gew. Salicylsäure gespalten wird. — 5,4 g Salicylosalicylsäuremethylester wurden in 20 ccm Bzl. mit 0,46 g Na-Draht erwärmt und dann 5,4 g Salicylosalicylsäurechlorid in 20 ccm Bzl. hinzugefügt; aus dem Reaktionsprod. ließ sich *Tetrasalicylsäuremethylester*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot [CO \cdot O \cdot C_6H_4]_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, gewinnen. Zähe M., wl. in A. und Ä., ll. in Aceton, wird durch 4 Mol.-Gew. NaOH unter B. von Salicylsäure verseift.

Als Nachtrag zur Arbeit von Schroeter, Eisleb (Liebigs Ann. **367**. 101; C. **1909**. II. 698) teilt der Vf. noch mit: Bei der Spaltung von *Di-p-toluolsulfodianthranilid* mit Schwefelsäuremonohydrat entstehen außer der Verb. III. noch *Dianthranilid* und *p-Toluolsulfoanthranoylanthranilsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Dianthranilid wird in alkal. Lsg. durch Natriumhydrosulfit als krystallinisches Additionsprod. ausgefällt. Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 in

Chlf. *Dianthranilchlorid* (IV.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2224—37. 13/12. [31/10.] 1919. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule. Berlin.) ILBERG.

N. J. Toivonen, *Über den oxydativen Abbau der Dehydroisofenchosäure.* Ursprünglich sollte durch die vorliegende Arbeit die Konstitution der *Dehydroisofenchosäure* durch Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. festgestellt werden. Da die Konstitution der genannten Säure inzwischen von ASCHAN (LIEBIGS Ann. **387**. 63; C. **1912**. II. 350) auf anderem Wege als der Formel I. entsprechend aufgeklärt worden ist, wurde die Erklärung der Reihe eigentümlicher Rkk. bei der Oxydation der Dehydroisofenchosäure zur Hauptaufgabe. Neu dargestellt wurden die beiden aktiven Komponenten der genannten Säure. Alle stereomeren Formen der Dehydroisofenchosäure wurden durch HBr-Abspaltung aus dem Diäthylester der α-Bromisofenchosäure dargestellt. Hierbei tritt eine Änderung in der Richtung u. Größe der optischen Drehung ein. So entsteht aus l-cis- und aus l-trans-Isofenchosäure (Isofenchocamphersäure) dieselbe d-Dehydroisofenchosäure, u. aus d-cis- u. d-trans-Isofenchosäure die l-Dehydroisofenchosäure, während die racemischen Formen natürlich racemisch bleiben. Die Dehydroisofenchosäurs bildet infolge sterischer Hinderung kein Anhydrid, obgleich die Carboxyle in Glutarsäurestellung zueinander stehen. Eine sterische Umlagerung der Dehydroisofenchosäure, entsprechend derjenigen der Camphersäure, ist nicht möglich, weil kein α-ständiges Wasserstoffatom zum Carboxyl vorhanden ist. Die Doppelbindung der Dehydroisofenchosäure addiert kein Brom, wohl aber ziemlich leicht Bromwasserstoff unter B. zweier stereomerer β-Bromisofenchosäuren.

Als erstes beständiges Oxydationsprod. bei gewöhnlicher Temp. erhält man beim Einleiten von CO_2 oder bei Ggw. von Aluminiumsulfat bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkal. Lsg. *α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure*, $C_8H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Diese geht durch Einw. von Alkalien in *Dimethylcyclopentenoncarbonsäure*, $C_8H_{10}O_3$ (II.), über. Bei weiterer Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. liefert die Dimethylcyclopentenoncarbonsäure zwei Säuren von der Zus. $C_7H_{12}O_6$ uund $C_6H_{10}O_4$, von denen die erstere auch durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder durch Kalischmelze in letztere übergeht. Die Säure $C_7H_{12}O_6$ ist *α,α-Dioxy-β,β-dimethylglutarsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$, und geht im Exsiccator in *α-Keto β,β-dimethylglutarsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, über. Die Säure $C_6H_{10}O_4$ ist *α,α-Dimethylbernsteinsäure.* Die Dimethylcyclopentenoncarbonsäure, $C_8H_{10}O_3$ (II.), ist schon von PERKIN, THORPE und WALKER (Journ. Chem. Soc. London **79**. 729; C. **1901**. II. 111) synthetisch dargestellt worden, wurde aber irrtümlich als *Dimethylketodicyclopentancarbonsäure* (III.) angesehen. Sowohl das chemische, als auch das optische Verhalten der Säure sind nur mit der monocyclischen, ungesättigten, nicht aber mit der bicyclischen Formel vereinbar. Hierdurch wird auch die bicyclische Konstitution der übrigen von PERKIN in derselben Reihe dargestellten Verbb. zweifelhaft. Die Unters. dieser Verbb. wird demnächst veröffentlicht.



Experimenteller Teil. *d-Dehydroisofenchosäure*, $C_{10}H_{14}O_4$ (I.). Aus l-cis-(oder l-trans)-Isofenchosäure durch aufeinander folgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Brom und Alkohol, Erhitzen des erhaltenen Estergemisches mit Chinolin auf 175—180° und Verseifung mit alkoh. Kalilauge. Monokline Blätter oder Nadeln aus A. Scheidet sich gewöhnlich erst ölig aus. F. 170—171°. $[\alpha]_D^{17,5} = +30,28$ in A. ($p = 12,04$). In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,376 g ll. in A., Eg. und Ä., wl. in Bzl. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{22}O_4$. Farblose, himbeerartig riechende Fl. Kp.$_6$ 123°. Kp.$_{772}$ 261—262°. D.$^{20}{}_4$ 1,0130. $[\alpha]_D^{23} = +36,69$. $n_D^{21} = 1,45892$. — *Monoäthylester I.* (β-Form?). Entsteht bei der Darst. der d-Dehydroisofenchosäure. Farblose, fast geruchlose, dicke Fl. Kp.$_8$ 164°. D.$^{20}{}_4$ 1,0760. $[\alpha]_D^{20} = +40,26$. $n_D^{21} = 1,46931$. — *Monoäthylester II* (α-Form?). Durch teilweise Verseifung des Diäthylesters. Kp.$_8$ 169—170°. F. 46—47°. $[\alpha]_D^{19} = +19,71$ (in A. $p = 12,43$). — *l-Dehydroisofenchosäure*, $C_{10}H_{14}O_4$ (I.). Analog der d-Säure aber aus d-cis- (oder d-trans)-Isofenchosäure. Eigenschaften wie bei der d-Säure. $[\alpha]_D^{20} = -30,43$ (in A. $p = 9,106$). In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,374 g. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{22}O_4$. Farblose, himbeerartig riechende Fl. Kp.$_{10}$ 140—143°. Kp.$_{772}$ 262—263°. D.$^{20}{}_4$ 1,0145. $[\alpha]_D^{19} = -36,18$. $n_D^{19} = 1,45708$. — *Monoäthylester I.* (β-Form), $C_{12}H_{18}O_4$. Farblose, geruchlose Fl. Kp.$_{10}$ 172—175°. — *d,l-Dehydroisofenchosäure* (I.). Analog der d-Säure aus r-Isofenchosäure oder durch Mischen der beiden aktiven Komponenten. Undeutliche Krystalle aus W. F. 190—191°. In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,106 g. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{22}O_4$. Kp.$_{9-10}$ 131—134°. Kp.$_{772}$ 260—262°. D.$^{20}{}_4$ 1,0121. $n_D^{20} = 1,45738$. — *Monoäthylester I.* (β-Form?), $C_{12}H_{18}O_4$. Entsteht bei der Darst. der Säure. Farblose, dicke Fl. Kp.$_9$ 168—171°. D.$^{20}{}_4$ 1,0730. Entsteht auch als Nebenprod. bei der Veresterung der Säure. Kp.$_{8,5}$ 165—166°. D.$^{20}{}_4$ 1,0742. $n_D^{22} = 1,47056$. — *Monoäthylester II.* (α-Form?), $C_{12}H_{18}O_4$. Durch teilweise Verseifung des Diäthylesters. Kp.$_{15}$ 178—180°. F. 50—51°. D.$^{20}{}_4$ 1,0737. $n_D^{22} = 1,47232$. Die Dehydroisofenchosäure liefert kein Anhydrid und addiert kein Brom, wohl aber Bromwasserstoff. — *β-Bromisofenchosäure*, $C_{10}H_{15}O_4Br$ (IV.). Aus r-Dehydroisofenchosäure mit Bromwasserstoff in Eg. bei 120°. Nadeln aus Eg. F. 267°, unter Zers. swl. in Eg. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und trockenem Chlorwasserstoff in sd. Eg. r-cis Isofenchosäure.

d-Dehydroisofenchosäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. anscheinend ein Gemisch von *1,2-Dioxyisofenchosäure* (V.) u. *Oxyisofenchansäure* (VI.), das aber nicht getrennt werden konnte. — *α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure*, $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CO_2H$. Aus d-Dehydroisofenchosäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Pottaschelsg. bei gewöhnlicher Temp. unter Einleiten von CO_2. Sehr hygroskopische, farblose, dicke Fl. Liefert bei weiterer Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd *α,α-Dimethyllävulinsäure (Mesitonsäure)*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Nadeln. F. 75°, sll. in W. — *Semicarbazon*, $C_8H_{15}O_3N_3$. Krystalle aus verd. Eg. F. 197,5°. — *Phenylhydrazon*. Farblose, mkr. Blätter aus verd. A. F. 135°. — *5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure*, $C_8H_{10}O_3$ (II.). Aus α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure beim Kochen der schwach alkal. Lsg. Weiße Nadeln durch Sublimation. Blätter aus Bzl. Prismen aus W. F. 181°. — In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,594 g, nach längerem Stehen mit W. 0,552 g. Ist von PERKIN, THORPE und WALKER (l. c.) irrtümlich als *Dimethylketodicyclopentansäure* (III.) angesehen worden. — *Semicarbazon*, $C_9H_{13}O_3N_3$. Blättchen mit 1 Mol. Eg. aus Eg. F. 255—256° unter Zers. — *Phenylhydrazon*. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 222°. — *Methylester*, $C_9H_{12}O_3$. Farblose, kümmelartig riechende Fl. Kp.$_{14}$ 112—113°. D.$^{20}{}_4$ 1,0783. $n_D^{18,5} = 1,47860$. — *1,2-Dibrom-5,5-dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, $C_8H_{10}O_3Br_2$ (VII.). Aus vorstehender Säure mit Brom in Eg. Farblose, rhombische Blätter aus verd. Eg. F. 164°. — *5,5-Dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_3$ (VIII.). Aus vorstehender Di-

bromsäure mit Zinkstaub und Eg. oder aus der Dimethylcyclopentenoncarbonsäure mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eg. Nadeln. F. 104°. — *Semicarbazon.* Krystalle aus verd. A. F. 216—217°. — *α,α-Dioxy-β,β-dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$. Aus obenstehender Dimethylcyclopentenoncarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. Krystalle aus Chlf. oder W. oder Bzl. F. 85°. Verliert im Vakuumexsiccator W. und geht über in *α-Keto-β,β-dimethylglutarsäure*, $C_7H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Sehr hygroskopisch. F. 99°. Verwandelt sich an der Luft wieder in die Dioxysäure vom F. 85°. — *α,α-Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Aus 5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. Aus α,α-Dioxy-, bezw. α-Keto-β,β-dimethylglutarsäure mit rauchender Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Kali. Krystalle aus W. F. 140°. (Liebigs Ann. **419**. 176—216. 21/10. [4/2.] 1919. Helsingfors, Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

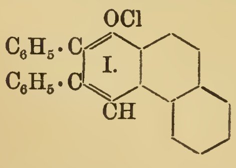
W. C. Schmitz, *Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks mittels Brom.* Wenn man den Kautschuk durch Erhitzen mit Xylol unter Druck depolymerisiert, so bildet er eine kaum viscose Fl., die sich quantitativ von allen Beisubstanzen trennen läßt. Dieses reine Depolymerisat wurde der Bromierung unter Ausschluß von W. unterworfen. Dabei ergaben sich folgende Resultate: 1. Das theoretische Molekül $C_{10}H_{16}$ lagert im hochdepolymerisierten Zustande 5 Atome Br an. — 2. Da die Br-Zahl durch 2 teilbar sein muß, kommt dem Molekül des Depolymerisates mindestens die Formel $C_{20}H_{32}$ zu. Das unveränderte Molekül ist demnach noch viel größer. — 3. Die neben der Br-Addition auftretende Abspaltung von HBr ist nicht auf eine Substitution zurückzuführen. Die Br-Zahlen erhöhen sich mit den steigenden HBr-Zahlen nicht. Wenn das Molekül $C_{20}H_{32}Br_{10}$ genau 2 Atome HBr abgespalten hat, ist die Rk. im Gleichgewicht und bleibt konstant. Sie entspricht daher folgenden Formeln: I. $C_{20}H_{32} + 5Br_2 = C_{20}H_{32}Br_{10}$. II. $C_{20}H_{32}Br_{10}$ zerfällt in $C_{20}H_{30}Br_8 + 2HBr$. Das Endprod. ist in CCl_4 unl. — 4. Theoretisch erklärt wird der Vorgang dadurch, daß man zunächst eine Absättigung der doppelten Bindungen annimmt. Dann tritt anscheinend eine Aufspaltung eines Ringes ein unter Addition von zwei weiteren Br, da durch die hohe Bromierung die Festigkeit der Kette gelockert zu sein scheint. Diese hochbromierte Verb. ist nur relativ beständig u. spaltet nach und nach die beiden Br-Sprengatome als HBr wieder ab. Möglicherweise werden kleinere Ringe gebildet. Diese Theorie steht mit den neueren Anschauungen von Harries im Einklang. — 5. Das Bromierungsendprod. stellt unter dem Mikroskope ein feines Krystallpulver dar und ist im Gegensatz zu den bisher bekannten Kautschukbromiden in CCl_4 unl. — 6. Es zeigt sich, daß der depolymerisierte Kautschuk sich ganz anders verhält, als der nicht depolymerisierte, und daß er streng stöchiometrischen Gesetzen ohne kolloide Nebenrkk. gehorcht. Ähnliche Erscheinungen hat man beim Styrol. — Der Vf. hofft, bei intensiver Verfolgung der durch die Arbeit gebahnten Wege auch in den Vorgang der Vulkanisation mehr Klarheit zu bringen.

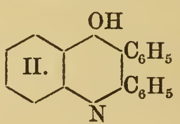
Experimentelles: Der mit Aceton extrahierte Ceylonplantagenkautschuk wurde im Aufschlußrohr 10 Stdn. bei 13—15 Atmosphären u. 285° mit Xylol behandelt, die Lsg. zentrifugiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand ist nicht ganz frei von CCl_4 zu erhalten, enthält aber den C u. H im Verhältnis von genau 10 : 16. — Zur Bromierung wird 1 g Kautschuk in der angegebenen Weise aufgeschlossen und die entstehende Lsg. mit CCl_4 auf 250 ccm verd. Von dieser Lsg. werden 25 ccm in einem besonderen Gefäß, das die absolute Fernhaltung von CO_2, W. u. Säuredämpfen des Laboratoriums gestattet, mit 20 ccm einer frisch bereiteten, etwa $^1/_3$-n. Bromtetrachlorkohlenstofflsg. langsam versetzt. Nach der gewünschten Zeit werden Br u. HBr in bekannter Weise bestimmt. Die zur quanti-

tativen Überführung des Br in den Kolben durch das System geleitete Luft wird durch geeignete Waschmittel wieder von Br u. HBr befreit u. diese ebenfalls bestimmt, so daß kein Verlust eintritt. Man erhält so nach 18-stdg. Einw. des Br die oben näher angeführten Resultate. (Gummi-Ztg. **34**. 167—69. 28/11. 193—95. 5/12. 1919.) FONROBERT.

Ananda Kisore Das und **Brojendra Nath Ghosh**, *Die Kondensation des Desoxybenzoins mit Aldehyden.* (Vgl. CHATTERJEE, GHOSH, Journ. Chem. Soc. London **113**. 444; C. **1919**. I. 649.) Salicylaldehyd kondensiert sich mit *Desoxybenzoin* in Ggw. von HCl zu 2,3-Diphenylbenzopyroniumchlorid (DECKER, VON FELLENBERG, LIEBIGS Ann. **364**. 31; C. **1909**. I. 540), in Ggw. von Alkali tritt ebenso wie beim p-Oxybenzaldehyd aus noch unbekannten Gründen keine Rk. mit Desoxybenzoin ein. Anisaldehyd, Piperonal u. p-Toluylaldehyd reagieren in Ggw. von Säuren oder Alkalien. — *2,3-Diphenylbenzopyroniumchlorid*, $C_{21}H_{15}OCl$, aus 2 g Desoxybenzoin und 1,2 g Salicylaldehyd bei längerem Stehen der mit HCl gesättigten Lsg. in Methylalkohol, roter Stoff aus A. durch verd. HCl gefällt, F. 176° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei 85°. — *α-p-Methoxybenzaldesoxybenzon*, $C_{22}H_{18}O_2$, aus je 1 Mol. Anisaldehyd und Desoxybenzoin bei 2-tägigem Stehen der kurze Zeit mit trockenem HCl behandelten Lsg. in Methylalkohol, farblose Nadeln aus A., F. 113°. — *p-Methoxy-α-chlorbenzyldesoxybenzoin*, $C_{22}H_{19}O_2Cl$, aus Anisaldehyd und Desoxybenzoin beim Übersättigen der Lsg. in Methylalkohol mit HCl, farblose Nadeln aus Eg., F. 152° (Zers.). — *3,4-Methylendioxybenzamaron*, $C_{36}H_{28}O_4$ = $CH_2<(O)_2>C_6H_3 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$, aus 4 g Desoxybenzoin und 1,5 g Piperonal in Methylalkohol beim Erhitzen mit 3 g KOH in 5 ccm W., farblose Nadeln aus Eg., F. 243—244°. — *p-Methylbenzamaron*, $C_{36}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$, aus 1,2 g p-Toluylaldehyd und 4 g Desoxybenzoin in Methylalkohol beim Erhitzen mit 3 g KOH in 5 ccm W., farblose Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ aus Eg., F. 233—234°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 817—20. Juli. [13/1.] 1919. Assam, Indien, Gauhati Cotton College, Chem. Lab.) FRANZ.

Bawa Kartar Singh und **Jatindra Kumar Mazumdar**, *Die Kondensation des Desoxybenzoins mit aromatischen Aldehyden.* (Vgl. STOBBE, WILSON, LIEBIGS Ann. **374**. 237; C. **1910**. II. 646.) *Desoxybenzoin* kondensiert sich mit aromatischen Aldehyden in Ggw. von HCl, alkoh. KOH und Diäthylamin. — *Salicaldesoxybenzoin*, $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4(OH) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 0,8 g Salicylaldehyd und 1 g Desoxybenzoin in A. beim Sättigen bei 0° mit HCl und 2—3-tägigem Stehen, Krystalle aus verd. A., F. 160° nach dem Dunkelwerden bei 120°, l. in A., Eg., unl. in W., wird nach 2-stünd. Kochen mit 50%ig. alkoh. KOH unverändert zurückerhalten. — *2,3-Diphenylbenzopyroniumchlorid*, $C_{21}H_{15}OCl$, aus Salicylaldehyd und Desoxybenzoin in Methylalkohol bei 2-stünd. Einleiten von HCl bei 27°, rote Nadeln aus verd. Eg. und wenig HCl, F. 100°, l. in A., Eg., unl. in W. (DAS, GHOSH, Journ. Chem. Soc. London **115**. 817; vorsteh. Ref.); beim Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH entsteht Salicaldesoxybenzoin. — *2,3-Diphenylnaphthapyroniumchlorid*, $C_{25}H_{17}OCl$ (I.), aus 2 g Desoxybenzoin und 1,6 g 2-Naphthol-1-aldehyd in Methylalkohol bei 3-stünd. Einleiten von HCl bei 25°, dunkelblaue Nadeln aus verd. Eg., F. 148—150°, l. in A., Eg., Ä., unl. in W., zers. sich beim Aufbewahren. — *4-Oxy-2,3-diphenylchinolin*, $C_{21}H_{15}ON$ (II.), aus 2 g Desoxybenzoin u. 1,6 g Anthranilsäure bei 130—150° in 3 Tagen, farblose Würfel aus A., F. oberhalb 300°, unl. in W., l. in Eg., Ä., wl. in A., wss. NaOH. — *p-Oxybenzaldesoxybenzoin*, $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus p-Oxybenzaldehyd und Desoxy-





benzoin in wenig A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, rote Nadeln aus verd. Eg., F. 155°, l. in A., Eg., unl. in W. — *Vanillaldesoxybenzoin*, $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)OH$, aus Vanillin und Desoxybenzoin in A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, amorpher, roter Stoff aus A., F. 146—148°, l. in Eg., A., Ä., unl. in W. — *Cinnamaldesoxybenzoinhydrochlorid*, $C_{23}H_{19}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus Desoxybenzoin u. Zimtaldehyd in A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, amorpher Stoff aus A., F. 100°, l. in A., Eg., Ä., unl. in W.; wird die Kondensation durch einige Tropfen Diäthylamin bei 0° bewirkt, so entsteht *Cinnamaldesoxybenzoin*, $C_{23}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln aus Eg., F. 145°, unl. in W., wl. in Eg., A. — *p-Dimethylaminobenzaldesoxybenzoin*, $C_{23}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus p-Dimethylaminobenzaldehyd bei der Kondensation mit Desoxybenzoin, farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 98°, sll. in A., Eg., unl. in W. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 821—25. Juli. [6/2.] 1919. Lahore, Punjab, Indien, Government College, Chem. Lab.) FRANZ.

George Marshall Norman, *Die Bildung von Diazoaminoverbindungen aus β-Naphthylamin.* Da o-Toluidin zum Unterschied von der m- und p-Verb. mit diazotiertem β-Naphthylamin kein krystallisiertes Diazoamin gibt (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1914; C. **1913**. I. 250), wurden weitere o-substituierte Amine mit diazotiertem β-Naphthylamin in Rk. gebracht, wobei sich aber für das Verhalten der Amine keine Regel ergab. Denn während m-4-Xylidin nur die Azoverb. gab, entstand aus p-Xylidin wie aus o-Chloranilin, 3-Brom-p-toluidin u. 5-Brom-o-toluidin je ein Diazoamin; unter gleichen Bedingungen tritt mit 3-Nitro-p-toluidin, 5-Nitro-o-toluidin und symm. Trichloranilin keine merkliche Rk. ein. Die Umwandlung der Diazoaminoverbb. in die Aminoazoverbb. ist wahrscheinlich nicht die Folge einer intramolekularen Umlagerung, sondern das Ergebnis einer Spaltung und Wiedervereinigung; denn wenn Diazoamino-p-toluol mit p-Toluidinhydrochlorid, p-Toluidin u. β-Naphthylamin erhitzt wird, so entsteht nur p-Toluolazo-β-naphthylamin. Auch beim Erhitzen der Diazoaminoverbb. mit β-Naphthol entsteht immer nur ein Prod.; doch wird aus dem Diazoamin des 5-Brom-o-toluidins 5-Brom-o-toluolazo-β-naphthol erhalten, während aus den Derivaten von o-Chloranilin, 3-Brom-p-toluidin u. p-Xylidin unter Verdrängung der benzoiden Gruppe β-Naphthalinazo-β-naphthol entsteht.

Experimentelles. *m-Xylol-4-azo-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{17}N_3 = C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, aus β-Naphthalindiazoniumchlorid u. m-4-Xylidin in Ggw. von Natriumacetat, orangerote Tafeln aus Spiritus, F. 126°; gibt bei der Reduktion mit Zn-Staub u. Essigsäure 1,2-Naphthylendiamin u. m-4-Xylidin; das Prod. der Einw. von HNO_2 liefert beim Kochen mit alkoh. KOH m-Xylol-4-azo-β-naphthol. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{19}ON_3$, orangerote Nadeln aus Essigester, F. 142°. — *Benzoylderivat*, $C_{25}H_{21}ON_3$, hellrote Nadeln aus Essigester, F. 145°. — *β-Naphthalindiazoamino-o-chlorbenzol*, $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N_3H \cdot C_{10}H_7$, bräunliche Nadeln aus Toluol, F. 100°, gibt mit o-Chloranilin und seinem Hydrochlorid bei 60° die isomere Aminoazoverb.; beim Erhitzen mit β-Naphthol entsteht *β-Naphthalinazo-β-naphthol* und o-Chloranilin. — *o-Chlorbenzolazo-β-naphthylamin*, $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, rote Nadeln aus Bzl., F. 151°. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{14}ON_3Cl$, orangerote Nadeln aus Essigester, F. 153°. — *Benzoylderivat*, $C_{23}H_{16}ON_3Cl$, orange Nadeln aus Eg., F. 167°. — *4-β-Naphthalindiazoamino-3-bromtoluol*, $C_{17}H_{14}N_3Br = C_6H_3Br(CH_3) \cdot N_3H \cdot C_{10}H_7$, bräunliche Prismen aus Spiritus, F. 104°; beim Erhitzen mit 3-Brom-p-toluidin und seinem Hydrochlorid auf 60° entsteht die isomere Aminoazoverb.; beim Erhitzen mit β-Naphthol entsteht *3-Brom-p-toluolazo-β-naphthol*, rote Nadeln aus Bzl., F. 169°. — *3-Brom-p-toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{14}N_3Br = C_6H_3Br(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, dunkelrote Tafeln aus Spiritus, F. 172°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}ON_3Br$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 168°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}ON_3Br$, orangerote Nadeln aus Essigester, F. 186°. — *2-β-Naphthalindiazoamino-5-bromtoluol*, $C_{17}H_{14}N_3Br = C_6H_3Br(CH_3) \cdot N_3H \cdot C_{10}H_7$,

rote Nadeln aus Toluol, F. 113°. — *5-Brom o toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{14}N_3Br$ = $C_6H_3Br(CH_3)\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$, aus 2-β-Naphthalindiazoamino-5-bromtoluol beim Erhitzen mit 5-Brom-o-toluidin und seinem Hydrochlorid auf 65°, rote Tafeln aus Spiritus, F. 152°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}ON_3Br$, orangerote Nadeln aus Essigester, F. 189°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}ON_3Br$, blaßorange Nadeln aus Essigester, F. 179°. — *5-Brom-o-toluolazo-β-naphthol*, aus 2-β-Naphthalindiazoamino 5-bromtoluol und β-Naphthol beim Erhitzen, rote Tafeln aus Bzl., F. 174°. — *2 β-Naphthalindiazoamino-p-xylol*, $C_{18}H_{17}N_3$ = $C_6H_3(CH_3)_2\cdot N_3H\cdot C_{10}H_7$, braunrote Krystalle aus Bzl., F. 120° (unscharf), gibt beim Erhitzen mit β-Naphthol β-Naphthalinazo-β-naphthol. — *p-Xylolazo-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{17}N_3$ = $C_6H_3(CH_3)_2\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$, orangerote Nadeln aus Spiritus, F. 119°. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{19}ON_3$, dunkelrote Nadeln aus Essigester, F. 167°. — *Benzoylderivat*, $C_{25}H_{21}ON_3$, orangerote Nadeln aus Essigester, F. 148°. — *3-Nitro-p-toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{14}O_2N_4$ = $NO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$, bronzene Nadeln aus Toluol, F. 224°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_3N_4$, rote Nadeln aus Essigester, F. 200°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}O_3N_4$, rote Nadeln aus Essigester, F. 158°. — *5-Nitro-o-toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{14}O_2N_4$ = $NO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$, bronzene Nadeln aus Toluol, F. 210°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_3N_4$, rote Nadeln aus Toluol, F. 240°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}O_3N_4$, rote Nadeln aus Toluol, F. 197°. — *symm. Trichlorbenzolazo-β-naphthylamin*, $C_{16}H_{10}N_3Cl_3$ = $C_6H_2Cl_3\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$, rote Nadeln aus Bzl., F. 157°. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{12}ON_3Cl_3$, rötlichgelbe Nadeln aus Essigester, F. 169°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 673—79. Juni. [14/5.] 1919. Bury, Lancashire, Municipal Technical School.) FRANZ.

Albe Benoit, *Über das Absorptionsvermögen der Harnsäure gegenüber Farbstoffen.* Harnsäure vermag aus einer gefällten kolloidalen Lsg. das Kolloid an sich zu reißen: Gibt man einem Menschen, der reichlich Harnsäure ausscheidet, Methylenblau, so ist das Harnsäuresediment blau gefärbt Fügt man zu einer h. gesättigten Harnsäurelsg. eine Spur einer gefärbten Substanz, so scheiden sich nach dem Erkalten gefärbte Harnsäurekrystalle aus. Gibt man zu einer k. gesättigten alkal. Lsg. eines neutralen Urats eine verd. Farbstofflsg. u. fällt die Harnsäure durch Zusatz einer Spur HCl, so bindet die gefällte Harnsäure den Farbstoff und kann die Lsg. ganz entfärben. (C. r. soc. de biologie **82**. 1051—52. 18/10.* 1919. Lille, Lab. f. interne u. experim. Pathol., mediz. Fakultät) ARON.

Albe Benoit, *Über den Zustand der Harnsäure in Lösung.* Die Harnsäure kann in zwei verschiedenen physikalischen Zustandsformen in Lsg. vorhanden sein: einem stabilen u. „flockenhaften", wie wir sie krystallinisch kennen, u. in dem sie Farbstoffe nicht zu binden vermag, u. einem metastabilen, in welchem sie im Urin in übersättigter Lsg. vorhanden ist. Deshalb kann man wahrscheinlich in kolloidalen Lsgg. mehr Harnsäure in Lsg. halten, als bei gleicher Temp. in einer entsprechenden Menge dest. W. (C. r. soc. de biologie **82**. 1052—53. 18/10.* 1919. Lille, Lab. f. interne u. experim. Pathologie.) ARON.

Bawa Kartar Singh und **Jatindra Kumar Mazumder**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution. Teil I. Stellungsisomerie und optische Aktivität von Naphthyliminocamphern und Derivaten des Phenyliminocamphers.* Die Theorie von FRANKLAND (Journ. Chem. Soc. London **101**. 654; C. **1912**. II. 177), nach welcher der Unterschied zwischen dem Drehungsvermögen der p- und o-Verb. mit wachsender M. des Substituenten zunehmen müßte, wird durch das Verh. der Derivate des Phenyliminocamphers nicht bestätigt. Dagegen trifft die Regel, daß die p-Verb. das größte Drehungsvermögen hat, bis auf einen Fall zu. Auch der Satz von COHEN (Journ. Chem. Soc. London **99**. 1060; C. **1911**. II. 279), daß die Drehungswrkg. eines o-Substituenten mehr von der Stammverb. abweicht als die des m- und p-ständigen, gilt für die

neuen Messungen nicht. Eine einfache Beziehung zwischen der Natur des Substituenten und dem Drehungsvermögen besteht nicht.

Experimentelles. *o-Tolyliminocampher*, $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{14}O:N\cdot C_6H_4CH_3$, aus molekularen Mengen Campherchinon und o-Toluidin bei mehrstündigem Erhitzen mit wasserfreiem Na_2SO_4 auf dem Wasserbade, gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 120—121°, sll. in Chlf., Ä., Bzl., l. in A., unl. in W., $[\alpha]_D^{32} = +464,1°$ (0,1470 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{24} = +403,6°$ (0,1519 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *m-Tolyliminocampher*, $C_{17}H_{21}ON$, aus Campherchinon und m-Toluidin bei 5-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4, gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 85—86°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{31} = +653°$ (0,0649 g in 19,9 ccm Chlf.), = +589,7° (0,0903 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *p-Tolyliminocampher*, $C_{17}H_{21}ON$, aus Campherchinon und p-Toluidin bei 3-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4, gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 121—122°, sll. in Chlf., Ä., Bzl., l. in A., unl. in W., $[\alpha]_D^{28} = +853,9°$ (0,1691 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{28} = +784,5°$ (0,1583 g in 19,9 ccm Methylalkohol) → +474,5° (nach 219 Stdn.). — *o-Bromphenyliminocampher*, $C_{16}H_{18}ONBr = C_{10}H_{14}O:N\cdot C_6H_4Br$, aus Campherchinon und o-Bromanilin bei 5-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4, gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 110°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{32} = +432,1°$ (0,0380 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{31} = +409,6°$ (0,0362 g in 19,9 ccm Methylalkohol) → +327,2° (nach 20,5 Stdn.). — *m-Bromphenyliminocampher*, $C_{16}H_{18}ONBr$, mit m-Bromanilin bei 4-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4 erhalten, gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 116—118°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{31} = +418,3°$ (0,1392 g in 19,9 ccm Chlf.), = +393,9° (0,1461 g in 19,9 ccm Methylalkohol) → +336,7° (nach 22 Stdn.). — *p-Bromphenyliminocampher*, $C_{16}H_{18}ONBr$, aus gleichen Mengen Campherchinon und p-Bromanilin bei 4-stdg. Erhitzen, gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 138—139°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{31} = +529,9°$ (0,1217 g in 19,9 ccm Chlf.), = +483,0° (0,1193 g in 19,9 ccm Methylalkohol) → 280,2° (nach 46 Stdn.).

o-Chlorphenyliminocampher, $C_{16}H_{18}ONCl = C_{10}H_{14}O:N\cdot C_6H_4Cl$, aus Campherchinon und o-Chloranilin bei 5-stdg. Erhitzen mit etwas geschm. Na_2SO_4, gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 128°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., wl. in W., $[\alpha]_D^{27,5} = +160,4°$ (0,0633 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{30} = +176,6°$ (0,0941 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *m-Chlorphenyliminocampher*, $C_{16}H_{18}ONCl$, mit m-Chloranilin in Ggw. von geschm. Na_2SO_4 bei 4-stdg. Erhitzen erhalten, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 123—124°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{28} = +485,7°$ (0,0666 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{27,5} = +457,7°$ (0,0800 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *α-Naphthyliminocampher*, $C_{20}H_{21}ON = C_{10}H_{14}O:N\cdot C_{10}H_7$, aus α-Naphthylamin u. Campherchinon bei 4-stdg. Erhitzen, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 155°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{31,5} = +609,6°$ (0,0676 g in 19,9 ccm Chlf.), = +558,5° (0,1199 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *β-Naphthyliminocampher*, $C_{20}H_{21}ON$, wie die α-Verb. erhalten, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 140—142°, sll. in A., Eg., Ä., Chlf., unl. in W., $[\alpha]_D^{32} = +682,0°$ (0,0966 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{31} = +650,5°$ (0,1140 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *Phenyliminocampher*, gelbe Nadeln, F. 110 bis 112°, $[\alpha]_D^{26,5} = +606,8°$ (0,0920 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *p-Benzolazophenyliminocampher*, $C_{22}H_{23}ON_3 = C_{10}H_{14}O:N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_5$, aus je 1 Mol. Campherchinon und Aminoazobenzol bei 6-stg. Erhitzen, orange Nadeln aus verd. A., F. 129—130° (Zers.), sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{23} = +550,4°$ (0,0557 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{24} = +571,1°$ (0,0359 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *Campherchinoxalin*, $C_{16}H_{18}N_2$, aus Campherchinon und p-Phenylendiamin beim Erhitzen, amorpher Nd., aus A. durch W. gefällt, F. 77—78°, sll. in A., Eg., Ä., Bzl., PAe., CS_2, Chlf., unl. in W., $[\alpha]_D^{28} = +28,51°$ (0,3979 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{23,5} = +32,4°$ (0,2980 g in 19,9 ccm A.). — *m-Phenylenbisiminocampher*,

$C_{26}H_{32}O_2N_2 = C_6H_4(N:C_{10}H_{14}O)_2$, aus 2 Mol. Campherchinon in A. und 1 Mol. m-Phenylendiaminhydrochlorid in W. bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Natriumacetat, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 150—151°, sll. in A., Eg., Chlf., Ä., Pyridin, unl. in W., $[\alpha]_D^{29} = +658,3°$ (0,0395 g in 100 ccm Chlf.) → 671,0° (nach 21 Stdn.), $[\alpha]_D^{30,5} = +634,1°$ (0,0193 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *o-Methoxyphenyliminocampher*, $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_{14}O:N\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, aus Campherchinon u. o-Anisidin bei 4 stdg. Erhitzen mit etwas geschm. Na_2SO_4, gelbliche Prismen aus verd. A., F. 125—126°, sll. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{27} = +225,8°$ (0,0639 g in 19,9 ccm Chlf.). — Mit m-Nitro-p-toluidin und den drei Aminobenzoesäuren konnte Campherchinon nicht kondensiert werden. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 566—76. Juni 1919. [13/1. 1918]. Lahore, Punjab, Indien. Government College. Chem.-Lab.) Franz.

Utz, *Über die Löslichkeit des Hexamethylentetramins.* In 1 Teil W. von Zimmertemp. sind 1,67 g Hexamethylentetramin l., D. 1,0985; in h. W. sind größere Mengen l., die sich beim Erkalten wieder abscheiden. Es lösen sich in je 100 ccm Ä. bei Zimmertemp. 0,06 g, in der Wärme 0,38 g, in Trichloräthylen 0,11 g, in Xylol 0,14 g, in CS_2 0,17 g, in Bzl. 0,23 g, in Tetrachloräthan 0,50 g, in Aceton 0,65 g, in CCl_4 0,85 g, in Amylalkohol 1,84 g, in absol. A. 2,89 g, in 90%ig. A. 5,58 g (größere in der Wärme gelöste Mengen scheiden sich beim Erkalten bis auf 6,4 g wieder aus), in Methylalkohol 7,25 g (in der Wärme 11,93 g). Das beste Lösungsmittel ist Chlf., das k. 13,40 g, h. 14,84 g löst; die Lsg. in Chlf. kann durch Zusatz von Ä. zum größten Teil ausgefällt werden. Ganz unl. ist Hexamethylentetramin in PAe. Das aus Lösungsmitteln isolierte Hexamethylentetramin ist mit diesen bei der Temp. des Dampftrockenschrankes etwas flüchtig; nach 40 Stdn. waren 18,38% verflüchtigt. Zur Best. der Refraktion eignet sich wss. Methylalkohol, dessen Refraktion für 1 g Hexamethylentetramin um 5 Skalenteilen des Eintauchrefraktometers erhöht wird. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **59**. 832. 31/10. 1919. Chem. Unters. Amt München.) Manz.

William Henry Perkin jun., *Kryptopin.* Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **109**. 815; C. **1917**. I. 229.) In der früheren Unters. hatte es sich herausgestellt, daß Anhydrokryptopin wie auch Anhydromethylberberin (Journ. Chem. Soc. London **113**. 735; C. **1919**. I. 850) aus ihren Methosulfaten bei Einw. von Alkalien regeneriert werden; eine solche anormale Abspaltung der N-Methylgruppe trat auch bei der sauren Hydrolyse ein, bei der die beiden Methosulfate in ψ-Kryptopinchlorid, bezw. ψ-Methylberberiniumchlorid übergeführt wurden. Wenn aber Anhydrokryptopinmethochlorid (I.) mit $KMnO_4$ oxydiert wird, entsteht ohne Verlust des N-Methyls Dioxymethylisoanhydrodihydrokryptopin (II.). Auch bei der Reduktion des Methosulfats mit Na-Amalgam in alkal. Lsg. bleibt das Methyl erhalten; es entsteht Dihydroanhydromethylkryptopin (III.), dessen Methosulfat durch methylalkoh. KOH in Trimethylamin und Oxykryptopiden (IV.) gespalten wird, dessen Konstitution durch die Oxydation zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure und 4,5-Dimethoxy-2-vinylbenzaldehyd bewiesen wird. In saurer Lsg. wird Anhydrokryptopinmethosulfat durch Na-Amalgam zu Tetrahydroanhydromethylkryptopin (V.) reduziert, dessen Methosulfat in $N(CH_3)_3$ u. Kryptopiden (VI.) zerlegt werden kann. Dihydro- (VII.) u. Tetrahydrokryptopiden (VIII.) wurden auch erhalten. Bei der Reduktion von Kryptopinmethochlorid mit Na-Amalgam in alkal. Lsg. entsteht neben Tetrahydromethylkryptopin eine kleine Menge Dihydromethylkryptopin (IX.), dessen B. dafür spricht, daß der Zehnring des Kryptopins vor der Reduktion der Ketogruppe gesprengt wird.

Isokryptopinchlorid (X.) enthält einen partiell hydrierten, doppelten Isochinolinring, der bei Einw. von Na-Amalgam in alkal. Lsg., wie die B. von Isodihydrokryptopin-β-chlorid beweist, zu einem erheblichen Teil einfach völlig hydriert wird.

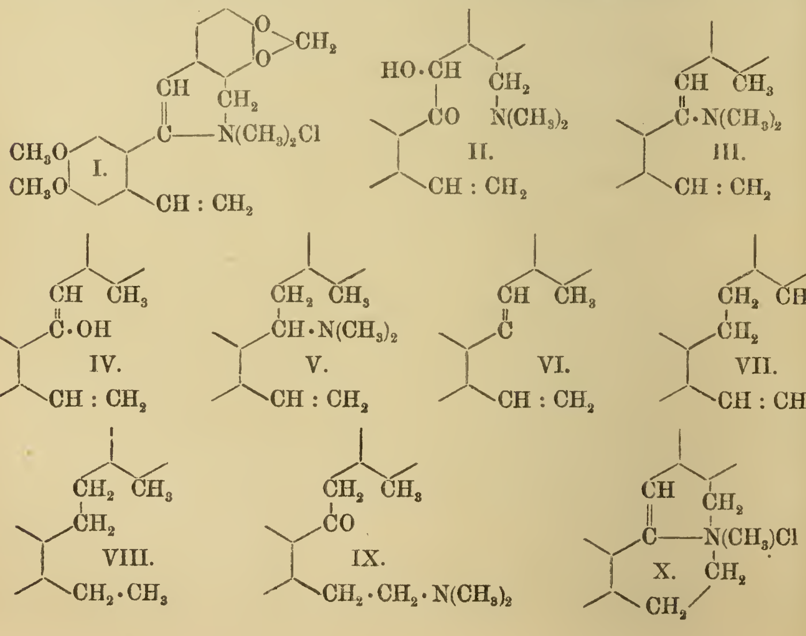
Bei dieser Reduktion entstehen aber noch Dihydroanhydroisokryptopin (XI.) und Tetrahydroanhydroisokryptopin (XII.), so daß auch eine Sprengung des Dihydroisochinolinringes eintritt, bevor die Doppelbindung reduziert wird. Die Konstitution von XI. und XII. folgt aus der Oxydation zu 5,6-Methyldioxy-o-toluylsäure und 1-Keto-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin. Die saure Reduktion von X. führt wieder zu Isodihydrokryptopin-β-chlorid und zu XII.; außerdem entsteht aber noch Dihydroanhydrodihydrokryptopin (A) (XIII.) mit einem völlig gesättigten Zehnring, dessen Konstitution durch die B. aus Anhydrodihydrokryptopin (A) bewiesen wird. Die B. von XIII. scheint irgenwie von der Anwesenheit der Doppelbindung abzuhängen, denn Tetrahydroberberinmethochlorid kann nicht reduziert werden. Aus dem Methosulfat von XIII. erhält man durch Hydrolyse Dihydroisoanhydrodihydromethylkryptopin (XIV.), dessen Methosulfat weiterhin Dihydro-α-isokryptopidol (XV.) gibt. Die bei der Reduktion der Methosulfate von XII. und XIII. zu Dihydroanhydrotetrahydromethylkryptopin (XVI.) eintretende Sprengung der gesättigten Ringe ist sehr wahrscheinlich auf die Häufung der Methyle zurückzuführen. Bei Abspaltung von Trimethylamin aus dem Methosulfat von XVI. entsteht Dihydrokryptopiden (VII.), das durch $KMnO_4$ zu Ketodihydrokryptopiden (XVII.) und Dihydrokryptopidensäure (XVIII.) oxydiert wird.

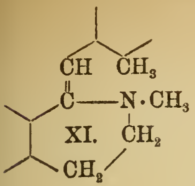
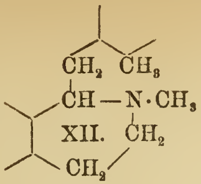
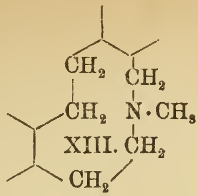
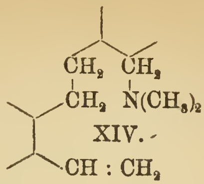
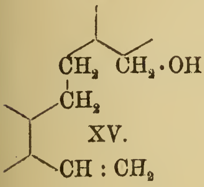
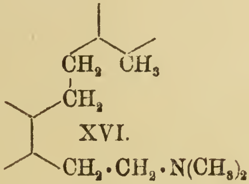
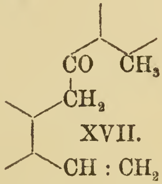
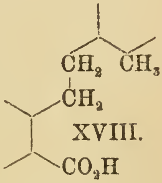
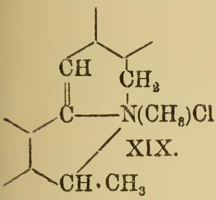
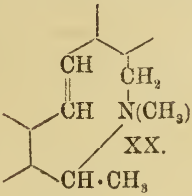
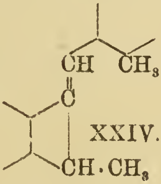
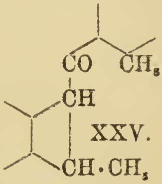
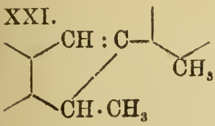
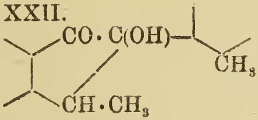
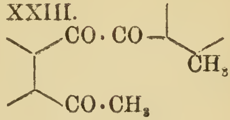
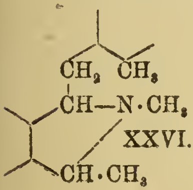
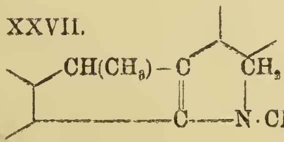
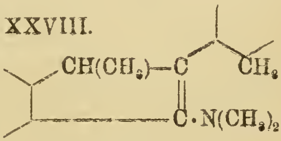
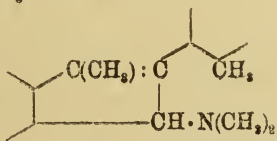
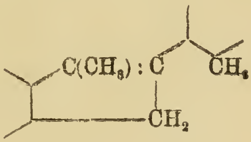
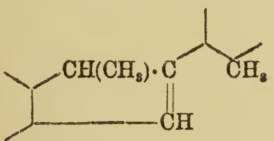
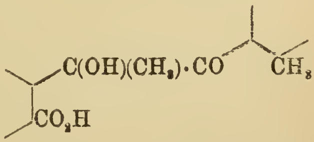
Das X. in der Konstitution nahestehende ψ-Kryptopinchlorid (XIX.) verhält sich bei der Reduktion wesentlich anders, indem in alkal. Lsg. 2 H addiert und HCl abgespalten wird; da das Prod. nicht zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure oxydiert werden kann, ist es als ψ-Anhydrodihydrokryptopin (A) (XX.) zu betrachten. Wenn das Methosulfat von XX. in alkal. Lsg. mit Na-Amalgam reduziert wird, verliert es Dimethylamin; das neutrale Prod. dürfte ψ-Kryptopiden (XXI.) sein, das bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure Dioxy-ψ-kryptopiden (XXII.) und Trioxy-ψ-kryptopiden (XXIII.) liefert. Bei der Reduktion von XIX. in saurer Lsg. entsteht das neutrale Iso-ψ-kryptopiden (XXIV.), das sich zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure u. Ketodihydroiso-ψ-kryptopiden (XXV.) oxydieren läßt, neben Dihydroanhydro-ψ-kryptopin (XXVI.). In völlig entsprechender Weise wird ψ-Methylberberiniumchlorid zu Iso-ψ-berberiden u. Dihydroanhydro-ψ-methylberberin reduziert.

Isoanhydrokryptopin (XXVII.) enthält wie Anhydrokryptopin den N-Methyldihydroisochinolinring; trotz dieser nahen Verwandtschaft zeigen sich bei der Reduktion der Methosulfate zum Teil erhebliche Unterschiede. Das Methosulfat von XXVII. gibt bei der Reduktion mit Na-Amalgam in alkal. Lsg. Dihydromethylisoanhydrokryptopin (XXVIII.), das III. entspricht, u. das beim Kochen mit verd. HCl durch Anlagerung und Abspaltung von W. in ψ-Dihydromethylisoanhydrokryptopin (XXIX.) übergeht. Die Methosulfate von XXVIII und XXIX. verlieren bei Einw. von Na-Amalgam in alkal. Lsg. $N(CH_3)_3$ u. gehen in Isokryptopiden (A) (XXX.) über; bei energischer Reduktion liefert Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat Isokryptopiden (B) (XXXI.), deren B. wohl das normale Ergebnis der Reduktion ist, während bei langsamer Reduktion durch das Alkali die Umlagerung bewirkt wird. Eine gewisse Bestätigung von XXXI. ist durch die Oxydation zu Ketooxydihydroisokryptopidensäure (XXXII.) gegeben, die kaum aus XXX. entstehen könnte. Die in vier Fällen beobachtete Abspaltung von N durch Reduktion, die in anderen nahe verwandten Fällen aber ausbleibt, ist so bemerkenswert, daß eine weitere Unters. an einfacheren Stoffen nötig erscheint. Die in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Formeln sollen aus diesem Grunde nur mit einem gewissen Vorbehalt gelten.

Experimentelles. *Anhydrokryptopinmethosulfat*, $C_{21}H_{21}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus 10 g Anhydrokryptopin und 10 ccm Methylsulfat in 4 Tagen, schwefelgelbe, monokline (a : b : c = 1,504 : 1 : 0,931; β = 104° 15′; M. PORTER) Prismen aus Methyl-

alkohol, F. 238—240°; aus der methylalkoh. Mutterlauge krystallisiert *saures Anhydrokryptopinmethylsulfat*, $C_{21}H_{21}O_4N \cdot (CH_3)HSO_4$, Krystalle aus W., wird durch NH_3 sofort zers. — *Dioxymethylisoanhydrodihydrokryptopin*, $C_{22}H_{25}O_6N$ (II.), aus 5 g Anhydrokryptopinmethochlorid in 1 l W. und 5,5 g $KMnO_4$ in gesättigter wss. Lsg. in einer Kältemischung, Nadeln aus A., F. 187—188°, wl. in k. A., Bzl., fast unl. in PAe., starke Base, scheint ein Semicarbazon zu liefern; die Lsg. in verd. HNO_3 wird bei 80° tiefgrün mit rotem Reflex; gibt mit konz. HNO_3 u. Acetylchlorid Farbrkk. — *Dihydroanhydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{25}O_4N$ (III.), aus 10 g Anhydrokryptopinmethosulfat in 200 ccm sd. W. beim Aufgießen auf 100 g 4%ig. Na-Amalgam, amorpher Nd., aus verd. HCl durch NH_3 gefällt; bildet ll. Salze; H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. weinrot; $KMnO_4$ oxydiert zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylaldehyd und -säure. — $(C_{22}H_{25}O_4N)_2H_2PtCl_6$, blaß ockerfarbiger Nd. — *Dihydroanhydromethylkryptopinmethosulfat*, $C_{22}H_{25}O_4N(CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., farblose Prismen aus W., F. 210°; H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. tief cherryrot, das durch verd. HNO_3 in Braunviolett verwandelt wird. — $C_{22}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, aus dem Methosulfat und KJ in W., F. etwa 217° (geringe Zers.) nach schwachem Dunkelwerden bei 200°. — *Oxykryptopiden*, $C_{20}H_{20}O_5$ (IV.), aus 7 g Dihydroanhydromethylkryptopinmethosulfat in h. Methylalkohol bei 1-stdg. Kochen mit 60 ccm 25%ig. methylalkoh. KOH, Warzen aus Methylalkohol, F. 87—88°, sll. in Bzl., wl. in Ä., PAe.; wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid in ein Polymeres, *β-Oxyisokryptopiden*, $(C_{20}H_{20}O_5)_n$, Nd. aus Eg. durch Methylalkohol gefällt, schrumpft bei 175—180° u. schäumt bei etwa 200° auf, verwandelt. — *Tetrahydroanhydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{27}O_4N$ (V.), aus 5 g Anhydrokryptopinmethosulfat in 100 ccm w. W. und Na-Amalgam, wobei die Lsg. mit HCl stets deutlich sauer gehalten wird, amorph, ll. in verd. HCl. — $(C_{22}H_{27}O_4N)_2H_2PtCl_6$, ockerfarbiger Nd. — *Kryptopiden*, $C_{20}H_{20}O_4$, aus dem amorphen Tetraanhydromethylkryptopinmethosulfat bei ½-stdg. Kochen mit 30%ig. methylalkoh. KOH, Nadeln aus Methylalkohol, F. 122 bis 123°. — *Tetrahydrokryptopiden*, $C_{20}H_{24}O_4$ (VIII.), aus 5 g Kryptopiden in 100 ccm A. beim dreimaligen Kochen mit je 10 g Na, lila fluorescierende Prismen aus Methyl-



XI.

XII.

XIII.

XIV.

XV.

XVI.

XVII.

XVIII.

XIX.

XX.

XXIV.

XXV.

XXI.

XXII.

XXIII.

XXVI.

XXVII.

XXVIII.

XXIX.

XXX.

XXXI.

XXXII.


alkohol, F. 78°, ll. in k. A., Eg., Bzl., wl. in PAe., löst sich in konz. HNO_3 mit vorübergehender Rotfärbung, die Lsg. in Eg. u. H_2SO_4 ist orangerot und wird auf Zusatz von verd. HNO_3 portweinfarbig.

Dihydromethylkryptopin, $C_{22}H_{27}O_5N$ (IX.), aus 5 g Kryptopinmethochlorid in 100 ccm W. und 100 g 4%ig. Na-Amalgam bei 50°, Nadeln aus Ä. und Methylalkohol, F. 118—120°, ll. in h. Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 tief rotbraun gefärbt; $KMnO_4$ oxydiert in Aceton zu 5, 6-Methylendioxy-o-toluylaldehyd u. -säure. — Als Nebenprodd. der Reduktion entstehen *Anhydrotetrahydro-*

methylkryptopin, $C_{22}H_{27}O_4N$, und *Tetrahydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{29}O_5N$; letzteres entsteht allein aus dem Methosulfat. — *Dihydroanhydroisokryptopin*, $C_{21}H_{23}O_4N$ (XI.), aus 100 g 4%ig. Na-Amalgam und 5 g Isokryptopinchlorid in 400 ccm sd. W. (als Hauptprod. entsteht Tetrahydroanhydroisokryptopin, das in Methylalkohl leichter l. ist), blaß citronengelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 195°, swl. in A., wl. in Bzl., Aceton. — $C_{21}H_{23}O_4N \cdot HCl$, Nadeln aus W., fast unl. in k. verd. HCl. — $C_{21}H_{23}O_4N \cdot HJ$, Warzen aus A., F. 250—255° (Zers.). — *Tetrahydroanhydroisokryptopin*, $C_{21}H_{25}O_4N$ (XII), aus Isokryptopinchlorid und Na-Amalgam in saurer oder alkal. Lsg., Nadeln aus Methylalkohol, F. 138—139°, ll. in sd. A., Bzl., Aceton, Mineralsäuren; die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 erst bräunlich, dann grünbraun gefärbt, auf Zusatz von HNO_3 wird die Lsg. tief portweinfarbig. — $(C_{21}H_{25}O_4N)_2H_2PtCl_6$, blaß orange Tafeln aus W. — *Methosulfat*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., F. etwa 160° nach dem Erweichen bei 145°, sll. in W., Methylalkohol; gibt mit KJ in W. das *Methojodid*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, Schuppen aus W., F. etwa 263° nach dem Gelbwerden bei etwa 250°, wl. in W., A. — *Anhydrotetrahydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{27}O_4N$, aus 1 g Tetrahydroanhydroisokryptopinmethosulfat beim Kochen mit 10 ccm 20%ig. methylalkoh. KOH in 10 Min., farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 107—109°, wird in Aceton durch $KMnO_4$ zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylaldehyd u. -säure u. *1-Keto-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, F. 126°, oxydiert. — *Dihydroanhydrodihydrokryptopin* (A), $C_{21}H_{25}O_4N$ (XIII.), aus 5 g Isokryptopinchlorid in 25 ccm Eg., 100 ccm W. und 20 ccm konz. HCl beim Aufgießen der sd. Lsg. auf 100 g 4%ig. Na-Amalgam; die Reduktion wird viermal wiederholt, wobei die Lsg. durch HCl stark sauer gehalten wird; nebenbei entsteht das in Methylalkohol leichter l. Tetrahydroanhydroisokryptopin; Prismen aus Aceton, F. 163—164°, swl. in sd. Methylalkohol, l. in A., ll. in Bzl.; die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 allmählich indigoblau gefärbt, worauf verd. HNO_3 eine orange Färbung hervorruft; entsteht auch durch Reduktion von Anhydrodihydrokryptopin (A) mit Na-Amalgam in salzsaurer Lsg. — $(C_{21}H_{25}O_4N)_2H_2PtCl_6$, mkr. Nadeln aus W. — *Methosulfat*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln, sll. in W., Methylalkohol. — *Dihydroisoanhydrodihydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{27}O_4N$ (XIV), aus Dihydroanhydrodihydrokryptopin (A)-methosulfat beim Kochen mit etwa 10%ig. methylalkoh. KOH in 15 Min., farblose monokline ($a:b:c$ = 0,6657 : 1 : 0,6899; β = 99° 34′; M. W. PORTER) Prismen aus W., F. 75—77°, sll. in den gewöhnlichen Fll. — $(C_{22}H_{27}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Nd. — *Dihydro-α-isokryptopidol*, $C_{20}H_{22}O_5$ (XV.), aus dem amorphen Dihydroisoanhydrodihydromethylkryptopinmethosulfat bei 1-stdg. Kochen mit methylalkoh. KOH, krystallisiert schlecht, sll. in den gewöhnlichen Fll. — *Dihydroanhydrotetrahydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{29}O_4N$ (XVI.), aus 3 g Tetrahydroanhydroisokryptopinmethosulfat oder Dihydroanhydrodihydrokryptopin-(A)-methosulfat in 150 ccm h. W. und 150 g 3%ig Na-Amalgam, Tafeln aus PAe., F. 60—63°, sll. in den gewöhnlichen organischen Fll. — Hydrochlorid, Nadeln aus Methylalkohol, F. 213°, fast unl. in verd. HCl. — *Methosulfat*, $C_{22}H_{29}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Krystalle aus Bzl., F. 165—167°, ll. in W., Methylalkohol; gibt mit KJ in sd. wss. Lsg. das *Methojodid*, $C_{22}H_{29}O_4N \cdot CH_3J$, Nadeln aus W., F. etwa 240° (geringe Zers.) nach dem Dunkelwerden bei etwa 230°. — *Dihydrokryptopiden*, $C_{20}H_{22}O_4$ (VII.), aus 1 g Dihydroanhydrotetrahydromethylkryptopinmethosulfat beim Kochen mit 10 ccm 20%ig. methylalkoh. KOH in 15 Min., Nadeln aus Ä., F. 126—128°, swl. in sd. Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 erst bräunlich, dann tief cherryrot und darauf durch HNO_3 tief braun gefärbt. — *Ketodihydrokryptopiden*, $C_{20}H_{20}O_5$ (XVII.), aus 2 g Dihydrokryptopiden in 150 ccm Aceton und 3 g $KMnO_4$, Krystalle aus Methylalkohol, F. etwa 116°, viel H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. tief purpurn. — *Semicarbazon*, $C_{21}H_{23}O_5N_3$, Nadeln aus Methylalkohol, F. etwa 185—190°. — Als Neben-

prod. der Ketoverb. entsteht *Dihydrokryptopidensäure*, $C_{19}H_{20}O_6$ (XVIII.), Nadeln aus Eg., F. 194—195°, wl. in Methylalkohol, fast unl. in k. W., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 olivbraun gefärbt; die Alkalisalze sind ll. in W. — *Anilid*, $C_{25}H_{25}O_5N$, aus dem mittels PCl_3 erhaltenen Säurechlorid und Anilin in Ä., Nadeln aus Eg., F. etwa 185°.

ψ-Kryptopinchlorid, $C_{21}H_{22}O_4NCl$, aus Anhydrokryptopinmethosulfat beim Kochen mit konz. HCl in 5 Min., mit verd. HCl in 40 Min., Nadeln mit 6 H_2O aus verd. HCl, F. 117—120° (Dampfentw.), erstarrt wieder und schm. dann bei etwa 150—152° (Gasentw.), krystallisiert nach dem Trocknen aus wasserfreiem Methyl-A. in Nadeln, die bei 100° undurchsichtig werden, von 190° ab dunkel werden und bei 210° unter Aufschäumen schm. — $C_{21}H_{22}O_4NBr$, dimorph; Nadeln mit 5 H_2O aus W., F. etwa 130—135° (Zers.), erstarrt wieder und schm. dann bei etwa 230° unter Aufschäumen, zll. in h. W., wird am Licht schieferfarbig; die bei 95° entwässerte Substanz krystallisiert aus Eg. in schwefelgelben Prismen, F. etwa 245° (starkes Aufschäumen), l. in sd. A., Methyl-A., wl. in k. W., wird am Licht tieflachsfarbig. — $C_{21}H_{22}O_4NJ$, dimorph, Nadeln aus Methyl-A., F. 232—235°, verwandelt sich beim längeren Kochen mit Methyl-A. in Prismen, F. 240—242°, wl. in sd. Methyl-A., wl. in sd. Eg. — $C_{21}H_{22}O_4N \cdot HSO_4$, aus Anhydrokryptopinmethosulfat beim 2-stdg. Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf dem Dampfbade, Krystalle aus W., wird bei 200° gelb und zersetzt sich bei etwa 215—220°. — *ψ-Anhydrodihydrokryptopin* (A), $C_{21}H_{23}O_4N$ (XX.), aus 2 g ψ-Kryptopinchlorid in 100 ccm W., mit NaOH schwach alkal. gemacht, und 50 g 4%ig. Na-Amalgam beim Erhitzen auf dem Dampfbade, monokline ($a:b:c = 3,446:1:2,598$; $\beta = 105° 42'$; T. V. BARKER) Prismen aus Methyl-A., F. 112°, sll. in Bzl., Ä., wl. in PAe., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 tieforange, durch weiteren Zusatz von HNO_3 rot gefärbt, die Salze sind ll.; wird durch $KMnO_4$ nur schwer und nicht zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure oxydiert. — *ψ-Anhydrodihydrokryptopin-*(A)*-methosulfat*, $C_{21}H_{23}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln aus W., F. 175—180° (Zers.), ll. in k. Methyl-A. — *Methojodid*, $C_{21}H_{23}O_4N \cdot CH_3J$, aus dem Methosulfat und KJ in W., Nadeln aus Methyl-A., F. 197—200° (Zers.). — *ψ-Kryptopiden*, $C_{20}H_{20}O_4$ (XXI.), aus 8 g ψ-Anhydrodihydrokryptopin-(A)-methosulfat in 200 ccm h. W. beim Aufgießen auf 150 g 3%ig. Na-Amalgam, fast farblose Nadeln aus Methyl-A., F. 142—144°, ll. in sd. A., Bzl., Eg., wl. in Ä., PAe., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 siennafarbig, weiter durch HNO_3 tiefbraun gefärbt; wird durch Na und sd. A. nicht reduziert. — *Dioxy-ψ-kryptopiden*, $C_{20}H_{18}O_6$ (XXII.), aus 3,5 g ψ-Kryptopiden in 200 ccm Aceton und 5 g $KMnO_4$, wollige Kugeln aus Methyl-A., F. 138—140°, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 tiefbraun und weiterhin durch HNO_3 purpurbraun und cherryrot gefärbt, verhält sich gegen methylalkohol. KOH ähnlich wie Benzil oder Benzoin. — *Semicarbazon*, $C_{21}H_{21}O_6N_3$, krystallinischer Nd., wl. in Methyl-A. — *Trioxy-ψ kryptopiden*, $C_{20}H_{18}O_7$ (XXIII.), entsteht als Nebenprod. der Dioxyverb., schwefelgelbe Nadeln aus Methyl-A., F. 165°, H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. gelbbraun, HNO_3 darauf portweinfarbig und dann siennafarbig, gibt die Benzilrk. mit methylalkoh. KOH. — *Disemicarbazon*, $C_{22}H_{24}O_7N_6$, Nd. — *Dihydroanhydro-ψ-kryptopin*, $C_{21}H_{25}O_4N$ (XXVI.), aus 5 g ψ-Kryptopinchlorid in 80 ccm W. und 15 ccm konz. HCl beim Kochen mit 200 g 4%ig. Na-Amalgam unter Sauerhaltung der Lsg., sprödes Harz, wird durch $KMnO_4$ zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure oxydiert. — *Pikrat*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$, orange Blättchen aus Methyl-A., F. etwa 195—197° nach dem Gelbwerden bei 110° und Schrumpfen bei 180°. — *Iso-ψ-kryptopiden*, $C_{20}H_{20}O_4$ (XXIV.), aus ψ-Kryptopinchlorid bei der Reduktion mit Na-Amalgam in saurer Lsg. neben Dihydroanhydro-ψ-kryptopin, Tafeln aus Methyl-A., F. 150—152°, ll. in Bzl., fast unl. in PAe., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 braun, weiterhin durch HNO_3 noch stärker gefärbt. — *Ketodihydroiso-ψ-kryptopiden*, $C_{20}H_{20}O_5$ (XXV.), aus 1,4 g

Iso-ψ-kryptopiden in 50 ccm Aceton und 2 g $KMnO_4$ in 2 Tagen, Tafeln aus Methyl-A., F. etwa 135°. — *Semicarbazon*, $C_{21}H_{23}O_5N_3$, Nadeln aus A.

Iso-ψ-berberiden, $C_{20}H_{20}O_4$, aus 8 g ψ-Methylberberiniumchlorid in verd. HCl u. 300 g 4%ig. Na-Amalgam beim Kochen unter Sauerhaltung der Lsg., Krystalle aus Methylalkohol, F. 117°, sll. in Bzl., wl. in PAe., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 gelbbraun und dann durch HNO_3 rotbraun gefärbt. — *Dihydroanhydro-ψ-methylberberin*, $C_{21}H_{25}O_4N$, entsteht neben Iso-ψ-berberiden, sprödes Harz. — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HJ$, Krystallmasse. — $(C_{21}H_{25}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, ockerfarbiger Nd. — Pikrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$, orangerote Kugeln aus Methylalkohol, F. 115—120°.

Isoanhydrokryptopinmethochlorid, $C_{21}H_{21}O_4N \cdot CH_3Cl$, aus dem Jodid und AgCl, blaßgelbe Prismen mit $2H_2O$ aus W., verliert bei 100° $2H_2O$, F. etwa 233° (Zers.). — *Dihydroisoanhydrokryptopin*, $C_{21}H_{23}O_4N$, aus 3 g Isoanhydrokryptopin in verd. Eg. und Natriumacetat und 200 g 3%ig. Na-Amalgam bei 80°, amorph. — $C_{21}H_{23}O_4N \cdot HCl$, farblose Prismen aus verd. HCl, zers. sich bei 215—218°, nach dem Dunkelwerden bei 210°, sll. in h. W. — *Dihydromethylisoanhydrokryptopin*, $C_{22}H_{25}O_4N$ (XXVIII.), aus 5 g Isoanhydrokryptopinmethosulfat in 300 ccm sd. W. und 150 g 3%ig. Na-Amalgam, Nadeln aus Methylalkohol, F. 121—122°, nach dem Sintern bei etwa 105°, die sich in gelbliche trikline (a : b : c = 0,728 : 1 : 0,766; α = 100° 15′, β = 104° 23′, γ = 95° 2′; M. W. PORTER) Prismen, F. 121—122°, umwandeln, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 orangerot, dann durch HNO_3 portweinfarbig und dann braun gefärbt. — *Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat*, $C_{22}H_{25}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln aus W., F. etwa 202° (Zers.), sll. in sd. Methylalkohol. — *Methojodid*, $C_{22}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, runde Warzen aus A., F. etwa 215 bis 217°. — *ψ-Dihydromethylisoanhydrokryptopin*, $C_{22}H_{25}O_4N$ (XXIX.), aus Isoanhydrokryptopinmethochlorid in verd. HCl und 4%ig. Na-Amalgam; aus Dihydromethylisoanhydrokryptopin beim Kochen mit verd. HCl, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 140—141°, ll. in Bzl., wl. in Methylalkohol, Aceton, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 orange, dann durch HNO_3 portweinfarbig gefärbt; ist nur sehr schwer zu reduzieren oder oxydieren. — *ψ-Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat*, $C_{22}H_{25}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln aus W., F. etwa 188—190°. — *Isokryptopiden* (A), $C_{20}H_{20}O_4$ (XXX.), aus ψ-Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat in W. und Na-Amalgam bei 50°; aus Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat in W. und Na-Amalgam bei 30°; aus ψ-Dihydromethylisoanhydrokryptopin in verd. HCl beim Kochen mit Na-Amalgam; Prismen aus Methylalkohol, F. 166—167°, swl. in sd. Methylalkohol, A., Aceton, H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. orange, das durch HNO_3 in Rot verwandelt wird. — Bei der dritten Reduktion entstehen außerdem *Verb.* $C_{22}H_{25}O_4N$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 168—170°, swl. in sd. Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 gelbbraun und dann durch HNO_3 braunrot gefärbt, und *Tetrahydromethylisoanhydrokryptopin*, $C_{22}H_{27}O_4N$, amorph, sll. in organischen Fll. — *Tetrahydromethylisoanhydrokryptopinmethojodid*, $C_{22}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$, über das Sulfat dargestellt, Tafeln aus Methylalkohol, F. etwa 188—190°. — *Isokryptopiden* (B), $C_{20}H_{20}O_4$ (XXXI.), aus 3 g Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat in 150 ccm W. beim Kochen mit 150 g 3%ig. Na-Amalgam, Nadeln aus A., F. 108°, ll. in Bzl., Aceton, l. in Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 orangerot, dann durch HNO_3 rot gefärbt. — *Ketooxydihydroisokryptopidensäure*, $C_{20}H_{20}O_8$ (XXXII.), aus 3 g Isokryptopiden (B) in 200 ccm Aceton und 5 g $KMnO_4$ in 5 Stdn., Krystalle aus Methylalkohol, F. 227°, nach dem Rotwerden bei 220°, H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. tief braun, das nach Zusatz von HNO_3 allmählich verblaßt. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 713—90. Juli. [20/5.] 1919. Oxford, Univ., Chem. Labb.) FRANZ.

Ch. Dhéré und **A. Schneider**, *Über die Dissoziation der Oxyhämocyanine.* Unterss. mit Lsgg. reinen krystallisierten Oxyhämocyanins, zum Teil in Ggw. eines

Antisepticums mit einwandfreier, sorgsamster Technik ausgeführt, zeigen, daß die Oxyhämocyanine der Schnecke und des Hummers durch physikalische Dissoziation leicht reduzierbar sind. (C. r. soc. de biologie **82**. 1038—40. 18/10.* 1919.) ARON.

Ch. Dhéré und **A. Schneider**, *Über eine Verbindung des Hämocyanins der Schnecke mit Stickstoffdioxyd.* Eine Lsg. des Hämocyanins bildet mit NO einen krystallisiert dargestellten, grünen Farbstoff, welcher als „Stickoxyd-Hämocyanin" bezeichnet wird. (C. r. soc. de biologie **82**. 1041—43. 18/10.* 1919.) ARON.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Bettinger und **Delavale**, *Einfluß verschiedener Umstände und Stoffe auf die verzuckernde und vergärende, alkoholbildende Kraft des Mucor Boulard.* Während die Verwendung der Mucorarten zu Gärzwecken in Ostasien, die kurz gestreift wird, noch auf rein empirischer Grundlage in höchst einfacher Weise geschieht, ist sie in Frankreich durch beständige Verbesserungen auf einen Stand gelangt, der infolge der Schnelligkeit der Arbeit, der hohen Ausbeute und der Sicherheit vor Infektionen eine industrielle Ausnutzung gestattet. Vf. erörtert eingehend an Hand der damit gemachten Erfahrungen die für die Entw. des *Mucor Boulard* günstigsten Lebensbedingungen, insbesondere die Entw. flüchtiger u. nichtflüchtiger Säure, die sich als abhängig vom Luftzutritt erwiesen hat, die Einw. der Konz. der Zuckerlsg., der Temp., N-haltiger Nährstoffe u. künstlicher Nährfl. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **35**. 114—29. April-Mai-Juni 1918.) RÜHLE.

D. H. Wester, *Beitrag zur Biochemie des Sojabohnenenzyms (Urease).* (Vgl. Chem. Weekblad **14**. 663; C. **1916**. II. 744.) Unter gewissen Bedingungen besteht Proportionalität zwischen dem Ureasegehalt einer Lsg. und der durch diese umgesetzten *Harnstoff*menge. Für sehr verd. Lsgg. gilt dies nicht. Die Harnstoffkonz. ist bedeutungslos. Urease setzt sehr große Mengen Harnstoff quant. in Ammoniumcarbonat um, ohne daß die Zers.-Prodd. schaden. Ureaselsgg. sind haltbar. Harnstofflsgg. sind jeweils frisch zu bereiten.

Sojabohnen lassen sich mit W. oder 50%ig. Glycerin gleichgut extrahieren. Bei höherem Glyceringehalt nimmt die Ureasekonz. ab. Die Wrkg. der Urease wird durch Glycerin vermindert. Es empfiehlt sich, mit geringen Mengen hochkonz. Lsg. zu arbeiten. Ein Auszug von *Canayalia*bohnen verhält sich in manchen Beziehungen ebenso, in einigen abweichend. (Chem. Weekblad **16**. 1442—54. 22/11. [Nov.] 1919. s'Gravenhage, Chem. Lab. d. Kriegsakad.) HARTOGH.

D. H. Wester, *Eigenartiger Verlauf der ureolytischen Wirkung eines auf 37° erwärmten Sojabohnenextraktes.* Die Wrkg. einer im Thermostaten bewahrten Lsg. nahm im Verlauf mehrerer Wochen abwechselnd ab und zu. *J. Temmisch Groll* (Arch. Neerl. d. Physiol. de l'homme et des animaux. I. 403 [1919]) bestätigte diese Ergebnisse. (Chem. Weekblad **16**. 1461—63. 29/11. [Nov.] 1919. s'Gravenhaage, Chem. Lab. d. Kriegsakad.) HARTOGH.

Utz, *Ein Beitrag zum Beweise der Notwendigkeit der genauen Prüfung der Reagenzien auf Reinheit.* Eine als Natr. chlorat. pur. bezeichnete Probe enthielt 0,03% $MgCl_2$, 0,09% Na_2CO_3 u. 1,14% Na_2SO_4 u. war zur Herst. von Nährböden unbrauchbar. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **59**. 844—45. 4/11. 1919. Chem. Unters.-Amt. München.) MANZ.

J. Lignières, *Sehr einfache, neue Methode zur Züchtung der Anaerobier: die halbflüssigen Nährböden in der Bakteriologie.* Das Neue an der Methode ist, daß halbfl. Nährböden durch Herst. geeigneter Verdünnungen von Gelatine (0,25%) oder mit Bouillon verd. Agar-Agar bereitet, Reagensgläser mit etwa 10 ccm gefüllt und nun das Material mit einer Pt-Öse oder Pipette auf den Grund des Reagens-

glases gebracht wird. Vf. verspricht sich von diesem Verf. viel für die bakteriologische Technik. (C. r. soc. de biologie **82**. 1091—94. 25/10.* 1919.) Aron.

Le Fèvre de Arric, *Über die Züchtung homologer Streptokokken im Serum Verwundeter.* Die aus einer Wunde oder dem Blute eines Verwundeten isolierten Streptokokken wachsen im allgemeinen auf dem Serum des Verwundeten selbst schlechter als auf normalem Serum. Es scheinen Beziehungen zwischen der hemmenden Wrkg. eines infizierten Verwundeten und der ständigen Abnahme des Wachstums der Streptokokken im Laufe der Wundheilung zu bestehen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1065—67. 18/10. [26/7.*] 1919. Vinckem, Bakter. Lab. Belgisches Rotes Kreuz Hosp. „Ocean".) Aron.

4. Tierphysiologie.

Grumme, *Zur Frage der synthetischen Fähigkeit der menschlichen und tierischen Zelle. Können anorganische Stoffe, insonderheit Mineralsalze, assimiliert werden?* Auf Grund einer Reihe in der Literatur vorliegender Unterss. versucht Vf. darzulegen, daß assimilationsfähig und damit physiologisch voll wirksam nur die „organischen Nährsalze", die in Bindung an Eiweiß aufgenommenen Mineralien, sind, daß dagegen anorganische Mineralsalze, speziell anorganisches Eisen und anorganischer Kalk, nicht assimilierbar sind. Im Gegensatz zur Pflanze sind Tier und Mensch nicht fähig, aus anorganischem Material organisches Gewebe aufzubauen; sie können dagegen die organisch (an Eiweiß) gebundenen Mineralien in die anorganische Form überführen. (Therap. Monatsh. **33**. 421—31. November 1919. Föhrde.) Aron.

W. Völtz, *Das Bier und die bei seiner Darstellung gewonnenen Nebenerzeugnisse in ihrer Bedeutung für die menschliche und tierische Ernährung.* Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Zuntz, Bodländer, Geppert und Atwater, Benedict, Strassmann, Rosemann u. a. hebt Vf. hervor, daß der A. durch seine Verbrennung im tierischen Körper andere Nährstoffe vor dem Zerfall schützt, daß er fett- und eiweißsparend wirkt, daß über den Nährwert des A. kein Zweifel besteht. Vf. erwähnt auch seine eigenen Verss. u. die seiner Mitarbeiter, aus denen sich ganz allgemein schließen läßt, daß alle Faktoren, die eine Steigerung der Nierentätigkeit, der Atmung, sowie der Transpiration und Perspiration zur Folge haben, auch eine vermehrte Ausscheidung von A. bedingen. Die maximale Menge an A., die den Körper unverbrannt verläßt, beträgt etwa 10% der Zufuhr. Bei mäßigem Biergenuß kann man mit einer Verwertung des A. von etwa 98% rechnen. Bei einem Gehalt des Bieres von 3,5% A. würden die in 1 l enthaltenen 35 g A. somit 243 nutzbare Calorien liefern. — Stoffwechselverss. am Menschen ergaben, daß der isolierte Trockenrückstand des Bieres zu 94,8% verdaut wurde. Ferner wurde durch Tierverss. festgestellt, das der Bierextrakt die Verdaulichkeit N freier Nährstoffe, insbesondere des Fettes erhöht, wodurch der Genußwert des Bierextraktes objektiv charakterisiert wird. Der physiologische Nutzwert des Bieres betrug beim Menschen 91,2% seines Energiegehaltes, somit würde unser Bier mit 438 Rohcalorien im Liter rund 400 ausnutzbare Calorien liefern. — Die Nebenerzeugnisse der Bierbrauerei sind zur Erhöhung des Proteingehaltes der Rationen sehr gut geeignet. Das Rohmaterial, die Gerste, enthält auf ein verdauliches Rohprotein rund 11% Stärkewert, die Biertreber dagegen 3,5%, die Malzkeime 2%, die Hefe u. Geläger und der Trub 1,5% Stärkewert. Im Durchschnitt erhält man rund 88% der Rohnährstoffe der Gerste in den Erzeugnissen der Bierbrauerei wieder, der Nährstoffverlust ist also rund 12%. Von den ausnutzbaren Nährstoffen der Gerste finden sich im Bier ungefähr 60% wieder, in den Nebenerzeugnissen 26%. Die gesamten Verluste an ausnutzbaren Nährstoffen bei der Bierbrauerei betrugen also nur 14%. Die Sonderwrkg. einer stärkeren Proteinzufuhr zu eiweißarmen Rationen, die eine

höhere Verwertung derselben bedingt, ist bei Feststellung der Nährstoffverluste nicht berücksichtigt. Bei der Herst. von Malzkaffee hat man mit 75—80% Nährstoffverlusten zu rechnen. (Wchschr. f. Brauerei **36**. 371—75. 13/12. [15/10.*] 1919.) Rammstedt.

Anna Hopffe, *Beiträge zur Bakteriologie der Celluloseverdauung.* Die Celluloseverdauung wird von Angehörigen der normalen Magendarmflora bewirkt, und die speziell Cellulose vergärenden Lebewesen sind zweifellos, wenigstens zum Teil, identisch mit den bekannten Angehörigen der Magendarmflora der Pflanzenfresser. Außer diesen können aber noch andere, bisher nicht bekannte Mikroorganismen dabei beteiligt sein, von denen ein Schimmelpilz, als Aspergillus cellulosae bezeichnet, isoliert wurde. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **83**. 531; C. **1920**. I. 92.) (Text.-Forschg. **1**. 100—5. November 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) Süvern.

M. Dehon und **E. Lambling**, *Über einen Fall von Hämatochylurie.* In einem Fall von Hämatochylurie wurde trotz nicht großer Fettzufuhr fast ein Viertel der aufgenommenen Fettmenge durch den Urin ausgeschieden. (C. r. soc. de biologie **82**. 1056—58. 18/10. 1919. Lille, Chem.-biolog. Lab., mediz. Fakultät.) Aron.

H. Chabanier, *Glykämie und Acetonurie.* Diabetiker und Gesunde wurden mehrere Tage mit Käse aus 3 l Milch kohlenhydratfrei ernährt, der Blutzuckergehalt und das Auftreten des Acetons täglich verfolgt. Bei beiden findet bei der kohlenhydratarmen Kost eine Abnahme des Blutzuckergehaltes statt. Es besteht beim Gesunden wie beim Diabetiker eine untere kritische Grenze des Blutzuckergehaltes, bei der der Kohlenhydratstoffwechsel sein normales Verhalten einstellt und Aceton auftritt. (C. r. soc. de biologie **82**. 1108—10. 25/10. 1919.) Aron.

A. Dubus, *Änderungen des arteriellen Druckes im Laufe eines Fluges; eine Beobachtung.* Im Laufe eines schnellen Aufstiegs findet Abnahme des maximalen Druckes statt, während der minimale konstant bleibt; bei langsamerem Aufstieg fortschreitendes Wiederansteigen des Druckes; bei raschem, steilem Abstieg Abfall des maximalen, Steigen des minimalen Druckes. (C. r. soc. de biologie **82**. 1055 bis 1056. 18/10.* 1919.) Aron.

Le Fèvre de Arric, *Wirkung des Bariumchlorids auf das Schildkrötenherz in situ und seine Art des Stillstandes.* $BaCl_2$ in Ringerscher Lsg. verdünnt, wirkt auf das Herz wie ein Krampfgift, starke Dosen führen einen definitiven, mittlere einen vorübergehenden systolischen Stillstand herbei, schwache rufen einfache vorübergehende Pausen hervor. (C. r. soc. de biologie **82**. 1067—68. 18/10. [26/7.*] 1919. Brüssel, Therapeut. Inst. freie Univ.) Aron.

B.-G. Duhamel und **R. Thieulin**, *Über die Giftigkeit des kolloidalen Goldes.* Durch elektrische Zerstäubung hergestelltes kolloidales Gold wurde Kaninchen in steigenden Mengen intravenös injiziert. Das eine Tier erhielt in 18 Injektionen 87 ccm mit 0,0285 g metallischem Gold, das zweite sogar 265 ccm mit 0,095 g metallischem Gold. Die Tiere gediehen sehr gut und wurden zur Autopsie in voller Gesundheit getötet. Milz und Leber zeigten eine grauviolette Farbe, sonst waren die Organe völlig normal. (C. r. soc. de biologie **82**. 1096—98. 25/10.* 1919.) Aron.

Ch. Dubois und **L. Boulet**, *Wirkung hypertrophischer Prostataextrakte auf die Blase.* Extrakte der Prostata wirken, bei Hunden eingespritzt, kontrahierend auf die Blase und blutdrucksenkend. Solange ein Prostatatumor noch Prostatagewebe enthält, ist die Wrkg. nachzuweisen; wenn der Prostatatumor ganz zum Myoadenom entartet ist, fehlt die Wrkg. auf die Blase, und tritt nur Senkung des arteriellen Blutdrucks auf. (C. r. soc. de biologie **82**. 1054—55. 18/10.* 1919. Lille, Physiol. Lab. med. Fakultät.) Aron.

P. Remlinger, *Plötzlicher Tod von Kaninchen infolge von subcutanen Einspritzungen homologer Nervensubstanz.* Um die Pathogenese der bei Tollwutschutz-

impfungen vorkommenden Lähmungen aufzuklären, haben Vff. eine Reihe von Versuchen mit Einspritzung von Nervensubstanz angestellt. Wird Kaninchen eine Emulsion von Kaninchengehirn wiederholt eingespritzt, so sterben die Tiere häufig von der 4. Einspritzung ab unter Krämpfen. Der zwischen den einzelnen Einspritzungen liegende Zeitraum ist ohne Belang. Die tödliche Wrkg. wurde nur bei Einspritzung homologer Nervensubstanz beobachtet (Kaninchen mit Kaninchengehirn) aber nicht bei Kaninchen, die mit Meerschweinchengehirn oder Meerschweinchen, die mit Kaninchengehirn gespritzt wurden. Nur die subcutane Injektion ist tödlich, die intravenöse auch bei homologer Gehirnsubstanz dagegen nicht. (C. r. soc. de biologie **82**. 1098—99. 25/10.* 1919. Tanger, PASTEUR-Inst. für Marocco.) ARON.

G. A. **Stutterheim**, *Fleischvergiftung*. In dem modernen Krankenhaus in Deventer traten wiederholt akute Diarrhöe-Epidemien auf. Bakteriologische Unters. des gekochten Fleisches zeigte starke Infektion der Küche mit bisher unbekannten Kokken. Drigalskiplatten blieben steril, Gelatineplatten waren nach 3 Tgn. verflüssigt auf Nutroseagarplatten zeigten sich zahlreiche, stinkende, eiterähnliche Kolonien, von Stäbchen- und Kettenkokken, gut färbbar nach GRAM, keine Vergärung von Lactose und Glucose, aerob, keine Gasb.; in 24 Stdn. 1,3 ccm 0,1-n. Säure in je 100 ccm gebildet. Sporenträger, runde milchglasartige Kolonien. Ursache: Wahrscheinlich Bacillenträger im Personal. (Pharm. Weekblad **56**. 1584 bis 1586. 29/11. [Sept.] 1919. Deventer.) HARTOGH.

F. **Rohr** und A. **Reisach**, *Tebelon bei gonorrhoischen Infektionen*. Es werden Beobachtungen mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß eine Einw. des Tebelons auf gonorrhoische Erkrankungen nicht vorhanden ist. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1345. 21/11. 1919. Halle a./S.) BORINSKI.

G. **Bonnefon**, *Wirkung hypertonischer Lösungen auf die durch Dichloräthylsulfid (Yperit) gereizte Augenbindehaut*. Gegen die durch das Gas „Yperit" hervorgerufenen Entzündungen der Schleimhäute und Drüsen des Auges sind Waschungen mit schwachen Salzlsgg. wirkungslos. Dagegen wird eine gesättigte Natriumsulfatlsg., der man auf 8 Gewichtsteile 2 Teile Sirup. simpl. zusetzt, empfohlen, mit welcher man durch Waschungen die Augenbindehaut von den reizenden und entzündungserregenden Substanzen reinigen kann. (C. r. soc. de biologie **82**. 1089 bis 1091. 25/10.* 1919.) ARON.

L. **Lewin**, *Über Vergiftungen durch Phaseolus lunatus*. In W. eingeweichte, 1½ Stdn. gekochte u. vom Kochwasser befreite Gerichte von Phaseolus lunatus entwickelten nach dem Neutralisieren mit $NaHCO_3$ u. Zusatz von Emulsin beträchtliche Mengen Blausäure, in einem Falle aus 25 g Bohnen 0,09 g HCN. Da nach Genuß dieser Bohnen auch bei einwandfreier Zubereitung unter ungünstigen, zeitlich individuellen Umständen neben einem eigentümlichen, z. T. widerlich bitteren Geschmack nach beträchtlicher Zeit Vergiftungserscheinungen, wie Übelkeit, Erbrechen, Durchfall, beobachtet wurden, ist die Verwendung u. Einfuhr dieser Bohnen bedenklich. (Apoth.-Ztg. **34**. 397. 28/11. 1919.) MANZ.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Edgard **Zunz**, *Über die Gegenwart von Histamin in den Muskeln Gasbrandkranker*. Bei einem Fall von Gasbrand erhielt Vf. aus den Muskeln eine kleine Menge eines Pikrates vom F. 237—238° unter Zers.; das Pikrat ins Chlorhydrat verwandelt F. 239—240°, ll. in W., wl. in k. A., l. in w. A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. gab keine Biuretrk.; die Lsg. d. salzsauren Salzes gab bei Erwärmen mit Bromwasser Rotfärbung. Vf. glaubt, daß es sich um β-Imidazoläthylamin handelt. Bei diesem und einem anderen Fall von Gasbrand konnte aus der Muskulatur noch eine andere Substanz isoliert werden, deren Pikrat F. bei 195°, und deren

Chlorhydrat F. 297—298° unter Zers. aufwies. Wahrscheinlich handelt es sich um einen dem Histamin analogen Körper. Beim Kaninchen rief er eine starke Blutdrucksenkung hervor. (C. r. soc. de biologie **82**. 1078—79. 18/10. [26/7.*].) ARON.

L. Boulet, *Einfluß der Galle auf die Bewegungen des überlebenden Darmes.* In die Darmhöhle eingeführte Galle ruft meist eine Verminderung der Amplitude der rhythmischen Bewegungen des Darmes hervor, manchmal ist sie ohne Einfluß, niemals verstärkt sie die Bewegungen. Verd. Gallenlsgg. (bis zu 1 : 400) wirken auf die peritoneale Fläche des Darmes Tonus vermindernd und hemmen die spontanen Bewegungen des Darmes, welche in einer Nährflüssigkeit aber wiederkehren. (C. r. soc. de biologie **82**. 1047—51. 18/10.* 1919. Lille, Physiol. Lab. med. Fakultät.) ARON.

A. P. Dustin, *Einfluß einer nucleinreichen Ernährung auf die Frühjahrsregeneration der Thymus bei erwachsenen Fröschen.* Bei erwachsenen Fröschen, welche mit Thymus überernährt waren, wurde die Entw. der Thymus im März u. April histologisch studiert. Der Mangel oder die Überfütterung mit Nucleinen drückt der Entw. der kleinen Thymuszellen, welche keine Lymphocyten sind, ein besonderes Gepräge auf, welches sich im Bilde der Kernteilungen zeigt. Die Thymus scheint eine spezifische regulatorische Rolle im Nucleinstoffwechsel zu spielen. Der Mechanismus dieser Regulation beruht im wesentlichen auf der Entw. der kleinen Thymuszellen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1068—71. 18/10. [26/7.*] 1919.) ARON.

Edgard Zunz, *Über den Stickstoff- und Trockensubstanzgehalt der Thymus und Thyreoidea beim Menschen und über die Gewichtsverhältnisse dieser beiden Organe.* Bei Gefallenen im Alter im 19—34 Jahren fand Vf.:

	Min.	Max.	Mittel
Gewicht der Thymus	6,99 g	31,18 g	16,18 g
Fett und Lipoide	0,034 g	6,88 g	1,84 g
% der frischen Thymus	0,2 %	33,7 %	11,91 %
Fett und lipoidfreie Thymus, Trockengewicht	1,18 g	7,02 g	2,93 g
Gewicht der Thyreoidea	8,54 g	59,24 g	—
Trockensubstanz	18,84 %	35,26 %	24,76 %
N-Gehalt der fettfreien Thymustrockensubstanz	11,86 „	14,73 „	13,65 „
N-Gehalt der Thyreoideatrockensubstanz	12,46 „	14,82 „	13,81 „

(C. r. soc. de biologie **82**. 1080—82. 18/10. [26/7.*] 1919.) ARON.

Ery Lüscher, *Gaswechsel und mechanische Leistung des Froschherzens.* Vf. gibt einen neuen Apparat zur Unters. der Dynamik des Froschherzens, der besonders geeignet für Gaswechselunterss. ist, da er erlaubt, isotonische, auxotonische, isometrische und Überlastungszuckungen zur Unters. heranzuziehen und dabei die mechanische Zustandsveränderung mit zuverlässigen Methoden zu beurteilen. Vf. zeigt, in welcher Weise sich die Energieverluste infolge der Reibung u. kinetischer Energie im System bestimmen lassen (vgl. Original). — Die Unterss. der isotonischen Kontraktion beweisen den ersten Satz von O. FRANK über die Thermodynamik des Skelettmuskels auch für den Gaswechsel des Froschherzens bei isotonischer Kontraktion. Sie zeigen zugleich, daß keine direkte Proportionalität besteht zum Anfangsdruck oder Anfangsvolumen oder Schlagvolumen oder zur Arbeit der Systole, und legen es daher nahe, den Annahmen von HILL und RHODE zuzustimmen, die die Spannungsentwicklung als maßgebend für den Gaswechsel und die chemische Umwandlung überhaupt annehmen. (Ztsch. f. Biologie **70**. 245—86. 25/11. [28/3.] 1919. Bern, Physiolog. Inst.) RONA.

E. Cohn, *Über die Veränderung des Hämoglobins, sowie des Eiweißgehaltes im Blutserum bei Muskelarbeit und Schwitzen.* Bei Schweißausbruch tritt ein Nachströmen von Fl. aus der Muskulatur ins Blut ein, wobei eine Überkompensation und als ihr Zeichen Verminderung des Hämoglobingehaltes, sowie Steigerung des

Eiweißes im Serum zu beobachten sind. Die Trockensubstanz des Muskels steigt dabei in beträchtlichem Maße. Diese Erscheinungen fehlen sämtlich bei Muskelarbeit, die ohne Schweißausbruch geleistet wird. Dagegen treten sie auch bei Schwitzen in völliger Körperruhe auf; sie sind also keinesfalls eine Wrkg. der Muskelkontraktion. (Ztschr. f. Biologie **70**. 366—70. 25/11. [3/6.] Hamburg, Physiolog. Inst. d. Univ. — Allgem. Krankenhaus Eppendorf.) Rona.

Thomas Hugh Milroy und **Joseph Francis Donegan**, *Die Bedeutung der Plasmaciweißstoffe bei der Diffusion.* Nach starker Blutentziehung zeigt das Blutplasma ebenso, wie nach Flüssigkeitszufuhr, das Bestreben, die n. Elektrolytkonz. aufrecht zu halten, wobei namentlich der Chloridgehalt ziemlich unverändert zu bleiben scheint. Um die Bedeutung der Eiweißstoffe bei der Salzdiffusion zu klären, wurde ihr Einfluß auf den Übergang von Salz aus Eiweißlsg. in W. durch eine Kollodiumhaut im Vergleich zu dem Übergange aus einfacher wss. Lsg. und aus durch Gummi arabicum auf höhere Zähigkeit gebrachter bestimmt, wobei die Geschwindigkeit des Austausches sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen als auch durch chemische Analyse gemessen wurde. Die Vergleiche zeigen, daß das tatsächlich gel. Globulin für die Regelung der Geschwindigkeit den Ausschlag gibt. Die beobachteten Unterschiede dürften nicht auf Änderungen in der Durchlässigkeit der Membran infolge teilweiser Verstopfung der Poren zurückzuführen sein; denn stets, wenn das Globulin in Lsg. treten kann, wandert das Salz schneller zu der Globulinsuspension als zu W., und wenn Globulin in saurer Lsg. verwendet wird, wird die Diffusion von NaCl während der ganzen Versuchsdauer verzögert, obwohl nur eine geringe Ausscheidung des hydrolysierten Globulins stattfindet. (Biochemical Journ. **13**. 258—71. Nov. [11/8.] 1919. Belfast, Queen's Univ., Physiol. Dep.) Spiegel.

Jules Bordet, *Untersuchungen über die Gerinnung des Blutes. Bildung des Serozyms in Abwesenheit von Fibrinogen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 896; C. **1919**. III. 732.) Wenn man aus Oxalatplasma das Fibrinogen durch Sättigung mit NaCl und gutes Zentrifugieren völlig beseitigt und die bleibende Fl. der Dialyse gegen eine Lsg. von 6 g NaCl und 0,2 g Natriumoxalat in 1 l W. unterwirft, so gibt sie nach Ergänzung des Ca-Gehaltes selbst auf Zusatz von Cytozym kein Fibrin, wie auch das gewaschene Fibrinogen, in so viel destilliertem W., daß der Gehalt an NaCl auf 0,9 $^0/_0$ kommt, gel., durch Wiederkalken selbst nach Zusatz von Cytozym nicht gerinnt. Wenn man aber die dialysierte Fl. mit Ca versetzt und einige Zeit darauf das gel. Fibrinogen und eine Spur Cytozym zufügt, so tritt sehr schnell Gerinnung ein, sehr langsam auch ohne Cytozym. Da sich also in der mit Ca versetzten dialysierten Fl. Serozym in reichlicher Menge bildet, kann das Proserozym durch Sättigung mit NaCl nicht gefällt worden sein, was auch für das Serozym des ursprünglichen Serums gilt. Es läßt sich ferner schließen, daß Ggw. von Fibrinogen ohne Einfluß auf die B. von Serozym in der dialysierten Fl. ist. Der befördernde Einfluß des Cytozyms dürfte als Begünstigung der Befreiung des Serozyms aus einer Verb., in der es maskiert ist, zu deuten sein. In gleichem Sinne wirkt Berührung mit Glas im Gegensatze zur Anwendung paraffinierter Gefäße. (C. r. soc. de biologie **82**. 1139—42. 8/11. [11/10.*] 1919.) Spiegel.

B. A. Houssay und **A. Sordelli**, *Wirkung der Schlangengifte auf die Gerinnung des Blutes in vivo.* Die 21 untersuchten Gifte zerstören sämtlich die Thrombokinase durch ihr lipolytisches Vermögen. Ein Teil der Gifte besitzt außerdem die Fähigkeit, das Plasma oder Lösungen des Fibrinogens zur Gerinnung zu bringen. Das sind die Gifte, welche in vivo und in vitro das Blut zur Gerinnung bringen. Spritzt man diese Gifte Tieren ein, so gerinnt das Fibrinogen; ist die Dosis groß genug, so ruft sie eine sichtbare, massive Gerinnung des Blutes hervor. Gleichzeitige Exstirpation von Leber, Magen, Darm, Nieren ändert an den Giftwrkgg.

auf die Blutgerinnung nichts. Wenn man dagegen nur Leber und Darm exstirpiert, muß man die Dosis eines gerinnungsbefördernden Giftes auf die Hälfte vermindern, um die sichtbare Gerinnung zu vermeiden. (C. r. soc. de biologie **82**. 1029—31. 18/10.* 1919.) Aron.

L. Haberlandt, *Über Glykogenbildung in Leukocyten nach subcutaner Stärkezufuhr.* Nach subcutaner Zufuhr von Stärke kann (nachweisbar nach der Ehrlichschen Jodgummimethode) innerhalb von Froschleukocyten eine Glykogenbildung und -speicherung, bisweilen sogar in sehr weitgehendem Maße, stattfinden. Auch die Warmblüterleukocyten (Meerschweinchen) (mindestens die polymorphkernigen) besaßen das Vermögen, subcutan zugeführte, pflanzliche Stärke nach erfolgter Diastasierung in Glykogen umzusetzen und es in ihrem Zellkörper zu speichern. Vielleicht kommt auch den diastatischen Fermenten der Leber- und Leukocytenzellen nebst der Fähigkeit der Glykogenzers. auch das Vermögen der Glykogensynthese zu. (Ztschr. f. Biologie **70**. 348—65. 25/11. [8/5.] 1919. Innsbruck, Physiolog. Inst.) Rona.

J. Cantacuzène, *Normale und experimentell erzeugte Antikörper bei einigen wirbellosen Seetieren.* Durch Injektion roter Blutkörperchen vom Hammel bei einigen wirbellosen Seetieren, Crustaceen u. Tunicaten wurde nachgewiesen, daß auch die Wirbellosen fähig sind, Antikörper zu bilden. Von allen Antikörpern scheinen die Agglutinine die primitivsten zu sein; sie sind am leichtesten zu erzeugen. Die Agglutination kann nicht im Plasma erscheinen, da sie schon bei Berührung der Blutzellen mit dem vaccinierten Tiere intensiv eintritt. (C. r. soc. de biologie **82**. 1087—89. 25/10.* 1919. Roscoff, Biolog. Inst.) Aron.

H. Violle und **L. de Saint-Rat**, *Die Träger der Tänien, spezifische Reaktionen, syphilitische Reaktionen.* Stellte man einen Extrakt aus Tänien her u. untersuchte die Komplementbindung bei Seren von gesunden Menschen, syphilitischen und Tänien beherbergenden, so fand man sie nur bei syphilitischen positiv, bei den anderen negativ. Die Rkk. waren in allen Fällen identisch, gleichgültig, ob man Syphilisantigen oder Tänienantigen anwandte. Die Lipoidextrakte der Tänien verhalten sich also wie Syphilisantigen, ein Beweis für die Nonspezifität des Syphilisantigens. Das Serum von Tänienträgern enthielt keine antikörperartigen spezifischen Substanzen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1033—34. 18/10.* 1919.) Aron.

Alois Bachmann, *Vorhandensein spezifischer Substanzen in den Leukocyten immunisierter Tiere.* Die Leukocyten immunisierter Tiere erringen neue Eigenschaften, welche sie für den Kampf gegen die Infektionen geeigneter machen. Durch intraperitoneale Injektion 10%ig. Somatoselsgg. erhielt Vf. von Meerschweinchen, die gegen den Bacillus Eberth (Typhus) immunisiert waren, leukocytenreiche Exsudate. Die Leukocyten wurden mehrfach gewaschen u. sorgfältig präpariert. Werden diese von baktericiden Substanzen befreiten Leukocyten mit der vierfach tödlichen Dosis des Bacillus Eberth intraperitoneal Meerschweinchen injiziert, so bleiben sie am Leben, auch dann noch, wenn man die Leukocyten eine Stunde nach der Infektion injiziert. Die spezifisch wirkenden Substanzen konnte Vf. isolieren, indem er aus den Leukocyten bereitete Prodd. auf 75° erhitzte, wodurch die Endolysine zerstört werden, die viel stabilaren spezifischen Substanzen aber erhalten blieben. (C. r. soc. de biologie **82**. 1031—33. 18/10.* 1919. Buenos-Aires u. Cordoba, Mediz. Fakult.) Aron.

Henseval, *Über die spezifische Wirkung des Euglobulins des Serums Geimpfter.* Die Art der Verteilung des Euglobulins (Suspension oder Lsg.) hat keinen Einfluß auf seine spezifische Eigenschaft, das Pockengift zu zerstören. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Wrkg. um einen Adsorptionsvorgang. (C. r. soc. de biologie **82**. 1071—73. 18/10. [26/7.*] 1919. Lab. d. Gesundheits- u. Hygienedienstes, Minist. d. Innern.) Aron.

Henseval, *Über die Wirkung des Impfglobulins auf den Geimpften. Adsorption des Virus durch das normale Euglobulin.* Das Euglobulin des normalen Serums adsorbiert stark Pockengift ebenso wie Kaolin. Diese Tatsache widerspricht der Theorie von Gengou zur Erklärung der Immunitätserscheinungen nicht. Adsorption ist nicht das gleiche wie Zerstörung. Auf das Serum des Geimpften angewandt, würde sich ergeben, daß die Impfung das Adsorptionsvermögen der Eiweißkörper verstärken würde, so daß sie fähig werden, mit dem Virus so beständige Verbb. zu bilden, daß sie nicht mehr durch die Zellen der Haut zerlegt werden können. (C. r. soc. de biologie **82**. 1074—76. 18/10. [26/7.*] 1919. Lab. d. Gesundheits- u. Hygienedienstes d. Minist. d. Innern.) Aron.

Carl Stuhl, *Tuberkulinbehandlung der tuberkulösen Pleuritis exsudativa.* Tuberkulöse Exsudate der großen serösen Körperhöhlen scheinen in gleichem Maße günstig auf Tuberkulin mit vermehrter Diurese zu reagieren. Die üblichen schwächsten Dosen von Tuberkulin Denys und Rosenbach haben sich bei tuberkulöser Pleuritis exsudativa als hinreichend wirksam gezeigt. Vor Verwendung der gebräuchlichen, weit stärkeren diagnostischen Alttuberkulingaben wird gewarnt. Die tuberkulöse Pleuritis exsudativa ist mit gutem Erfolg spezifisch behandelt worden. Fieber gab keine Veranlassung, den Beginn einer Tuberkulinkur hinauszuschieben. Auch der praktische Arzt kann am Krankenbette der Allgemeinpraxis mit Tuberkulin erfolgreich behandeln. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1360—62. 4/12. 1919. Gießen.) Borinski.

Max Piorkowski, *Bemerkungen zu Friedmanns Tuberkuloseheilmittel.* Vf. verweist unter Bezugnahme auf die Erörterung über das Friedmannsche Tuberkuloseheilmittel in der Preußischen Landesversammlung auf seine eigenen von Friedmann unbestrittenen Veröffentlichungen über Kaltblüter-(Schildkröten-)Tuberkelbacillen u. ihre therapeutische Verwendung. (Pharm. Ztg. **64**. 804—5. 10/12. 1919. Berlin.) Manz.

R. Turró, *Impfung gegen Milzbrandvirus mit unspezifischen Substanzen.* Geschlagene Hühnereier sind ein vorzüglicher Nährboden für den Milzbrandbacillus. Wird aber diesen geschlagenen Hühnereiern 0,5% NH_3 zugesetzt, so entstehen bakteriolytisch wirkende Diastasen. Gleichzeitig mit Milzbrandvirus dem Organismus des Kaninchens einverleibt, verhindern diese Substanzen den Ausbruch der Bakteriämie nicht, begünstigen sie sogar. Durch mehrtägige subcutane Injektion mit den nicht spezifischen Substanzen kräftig behandelte Kaninchen sind aber immunisiert u. verhalten sich refraktär gegen die Impfung mit Milzbrandvirus. Das Serum derartig immunisierter Tiere besitzt eine erheblich stärkere bakteriolytische Kraft gegen Milzbrandbacillen als normales Serum. (C. r. soc. de biologie **82**. 1085—86. 25/10.* 1919. Barcelona, Städt. bakteriol. Lab.) Aron.

E. Lambling und **C. Vallée**, *Über die Zusammensetzung der normalen Faeces des Menschen.* Wenn man Asche, Fett, Unverseifbares u. Eiweißsubstanz ($N \times 6^1/_4$) in normalen menschlichen Faeces bestimmt, so bleiben noch etwa 30% der Gesamttrockensubstanz unbestimmt, von denen etwa 20% in A. unl., 10% darin l. sind. Ein beträchtlicher Anteil der organischen Substanzen in den Faeces entgeht also bisher der Analyse. (C. r. soc. de biologie **82**. 1058—60. 18/10.* 1919. Lille. Chem. biolog. Lab. Med. Fakult.) Aron.

Johannes Müller und **Hellmut Simons**, *Der Einfluß des Hungers auf den Verlauf einer Trypanosomeninfektion (Nagana).* Verss. an *Mäusen* ergaben bei Futtertieren eine ganz wesentlich, manchmal enorm viel schnellere Vermehrung der Trypanosomen als bei mit derselben Dosis geimpften Hungertieren. Der Hunger beeinflußt demnach die zeitliche Entwicklung der Trypanosomeninfektion derart, daß eine gewaltige Verlangsamung der Vermehrung der Parasiten eintritt.

Anhang: **Hellmut Simons**, *Hungerversuche an Meerschweinchen. Vorläufige Mitteilung.* Nach Verss. an hungernden Meerschweinchen scheint die Parasitenvermehrung bei Trypanosomeninfektion beim Hungertier schneller als beim Futtertier zu erfolgen. (Ztschr. f. Biologie **70**. 231—44. 25/11. [2/4.] 1919. Düsseldorf, Biochem. Inst. d. Akad. f. prakt. Med.) Rona.

Rudolf Reitler, *Wechselnde Parasitenbefunde bei Malaria.* Vf. sucht die Erscheinung, daß Malariaerkrankungen, welche entweder als Tropica beginnend, sich im weiteren Verlaufe klinisch und parasitologisch in eine Tertiana umwandelten, oder umgekehrt aus einer typischen Tertiana zur Tropica wurden, auf folgende Weise zu erklären: Tertiana- u. Tropicaparasiten sind als mehr oder minder konstante Varietäten einer Gattung aufzufassen. Dauernd reine Infektionen kommen nur durch stark fixierte, typische Stämme zustande. Außer diesen gibt es Stämme, welche ihre Differenzierung nicht festhalten u. durch äußere Einflüsse sprunghafte Mutationen von einem Typus zum anderen mitmachen. Solche äußeren Gründe wären etwa therapeutische Eingriffe, Klima- oder Jahreszeitwechsel. Bei der geringen Fixierung wird es auch leicht wieder zu einer Mutation in entgegengesetzter Richtung kommen können. Es entsteht so scheinbar das Bild einer Mischinfektion. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1108—9. 13/11. 1919. Wien, I. Abtlg. d. Malariazentralspitals.) Borinski.

B. Lipschütz, *Über Chlamydozoastrongyloplasmen.* (Vgl. Wien. klin. Wchschr. **32**. 851; C. **1919**. III. 735.) Vf. gibt einen Überblick über den Bau u. die Entstehung der Zelleinschlüsse. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1127—31. 19/11. 1919. Wien, Staatl. serotherapeut. Inst.) Borinski.

6. Agrikulturchemie.

A. Tschirch, *Der Kreislauf des Stickstoffs.* Bei der für die grünen autotrophen Pflanzen charakteristischen, sich vornehmlich in den Blättern abspielenden Nitratassimilation, die unter Mitwrkg. von Reduktasen, wie zumeist angenommen wird, über NH_3 führt, ist lediglich zur B. von Eiweiß das Licht als Kraftquelle erforderlich. Ob die B. der Aminosäuren über Hydroxylamin, Formamid, Cyanamid oder Blausäure stattfindet, ist noch unklar. Der bei der Denitrifikation der HNO_3 zu N für die organische Welt eintretende Verlust an N wird gedeckt durch Überführung des atmosphärischen N in Stickstoff-Sauerstoffverbb. gelegentlich elektrischer Entladungen u. durch die Assimilation des N durch ektotrophe u. endotrophe Bakterien, durch deren Tätigkeit insbesondere im Naturboden der ständige Verbrauch an N wieder ausgeglichen wird. Der N geht unter Beteiligung von Bakterien u. im Blattgewebe von Enzymen, sowie in gewissen Phasen auch des Lichtes, über die nitrosen Verbb. u. NH_3 in Aminosäuren u. Eiweiß über, das wiederum in NH_3 u. N zerfällt. Das durch die Entziehung stickstoffhaltiger Nahrungsmittel bei intensiver Kultur gestörte Stickstoffgleichgewicht muß wieder ausgeglichen werden durch die Zufuhr stickstoffhaltiger Düngemittel, deren Beschaffung durch die neuen Verff. der Gewinnung des N der Luft sichergestellt ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **57**. 691—95. 4/12. 703—9. 11/12. 1919. Vortrag vor dem kantonalen Bernischen Apothekerverein.) Manz.

O Lemmermann, *Gerstendüngungsversuche.* Die Verss. betreffen: Wrkg. von Stickstoff, Phosphorsäure, Kali, Kalk; Einfluß des Kulturzustandes des Bodens; Verhalten verschiedener Gerstensorten gegenüber einer verschiedenen Düngung. Als Versuchsfrucht diente Pfauengerste, Hordeum zeocriton. Folgende aus Luftstickstoff hergestellte N-Dünger wurden versucht: $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, Natronammonsalpeter, Kalkstickstoff, Harnstoff, Guanol; sie haben den aus folgender Tabelle ersichtlichen Wirkungswert:

Art der Düngung	Ertrag an Körnern je Morgen in Ztr.	Mehrerträge in Ztr.	Geldwert der N-Düngung je Morgen in Mark	Geldwert der Mehrerträge (nebst Stroh) in Mark	Gewinn oder Verlust Mark
Ohne N	10,42	—	—	—	—
Salpeter	13,16	2,74	22	82,20	+60,20
Natronammonsalpeter . . .	13,11	2,69	20	80,70	+60,00
Harnstoff	12,65	2,23	20	66,90	+46,90
Schwefelsaures Ammonium .	12,15	1,73	20	51,90	+31,90
Chlorammonium	11,87	1,45	20	43,50	+23,50
Kalkstickstoff	11,57	1,15	17	34,50	+17,50
Guanol, trocken	11,15	0,73	40	21,90	—18,10
„ frisch	10,20	—	40	—	—40,00

Eine besondere Wrkg. der Beidüngung mit NaCl konnte nicht festgestellt werden, ebenso wurde die Wrkg. des Kalkstickstoffs durch Beimischung von katalytisch wirkenden Stoffen, wie Eisenoxyd, nicht verbessert; der Boden enthält an und für sich schon genügend Katalysatoren. Bei Salpeter konnten keine Unterschiede zugunsten tieferer Unterbringung des N-Düngers festgestellt werden, wohl aber bei $(NH_4)_2SO_4$. Die N-Düngung hat sich selbst bei hohen Gaben gut rentiert; ob das immer so sein wird, dürfte wesentlich mit von der Witterung abhängen. Bei früheren Verss. konnte festgestellt werden, daß sich über 30 kg N auf 1 ha nicht lohnte. Die Verss. zeigen, daß in dem einen Fall die Ernte von 8,46 auf 15,77 Ztr., in dem anderen Vers. von 7,14 auf 13,16, im Mittel um 85% erhöht wurde. — Verss. über den Zeitpunkt der Anwendung organischer N-haltiger Düngemittel, wie Peruguano, Blutmehl, Hornmehl usw. ergaben, daß auf durchlässigem Boden die Frühjahrsanwendung der Herbstdüngung vorzuziehen ist. — Bei Verss. mit Mikroorganismen beobachtete Vf., daß die CO_2-Ausscheidung, also der Verbrauch an organischer Substanz, größer war, wenn sie mit Salpeter ernährt werden, als wenn ihnen als N-Quelle Ammoniumsalze gegeben werden. Hieraus kann geschlossen werden, daß Salpeter unter gleichen Verhältnissen den Stärkegehalt der Gerste mehr herabdrückt als die Ammoniakdünger. — Da Deutschland Phosphorsäure fehlt und auch in Zukunft fehlen wird, und die Gerste zumeist ein besonderes Bedürfnis für P_2O_5 hat, so sind die Aussichten scheinbar trübe, jedoch wäre es falsch, deshalb N in zu kleinen Mengen zu geben, aus Furcht, daß größere Mengen aus Mangel an P_2O_5 nicht wirken werden. Vorläufig enthalten noch die meisten unserer Böden, die in den letzten Jahren vor dem Kriege regelmäßig mit P_2O_5 gedüngt wurden, so viel P_2O_5, daß sie eine solche Düngung ohne Schaden entbehren können. — Ein stärkere Düngung als 80 kg K_2O ist nicht angebracht. Die Kalirohsalze wirken nicht besser als die NaCl-armen Kalidünger. Bei anderen Verss. war Kali auf Feldern, die 10 Jahre lang keine K-Düngung erhalten hatten, ohne Wrkg. Kopfdüngung mit Kali zu Sommergerste hat sich nicht bewährt. Bei anderen Verss. fand Vf., daß dort, wo Kali überhaupt wirkte, die Wrkg. besser war, wenn man sie nicht im Herbst oder Winter, sondern im Frühjahr gab. — Eine Wrkg. der Kalkdüngung auf die Quantität war nicht vorhanden, auf die Qualität konnte sie noch nicht festgestellt werden. Der Loewsche Kalkfaktor, das Verhältnis von Kalk zu Magnesia, für Gerste 2 : 1, hat für die Düngung in der großen Praxis keine besondere Bedeutung. — Infolge des Mangels an Kunstdünger während des Krieges ist das Nährstoffkapital abgenutzt, infolge des Mangels an Stalldünger ist der Humusgehalt aufgezehrt worden. Die verminderte Ertragsfähigkeit infolge Abnutzung des Nährstoffkapitals kann ziemlich schnell durch ausreichende Kunstdüngung beseitigt werden; etwas länger wird es dauern, die durch

Mangel an Stalldünger hervorgerufenen Schäden auszugleichen. Der Humusgehalt des Bodens ist von hoher Wichtigkeit für Erzielung von Höchsterträgen. — Verss. in eingegrabenen Zylindern über das Verhalten verschiedener Sorten, Danubia-, Franken-, schlesische Landgerste, gegenüber einer verschiedenen Düngung, ergaben, daß die Frankengerste den höchsten Ertrag, die schlesische Landgerste den geringsten lieferte. Qualitätsbestimmungen sind noch nicht abgeschlossen, jedoch konnte man schon jetzt erkennen, daß die Qualität der neuen Ernte schlechter ist als die des Saatgutes. (Wchschr. f. Brauerei **36**. 355—58. 29/11. [14/10.*] 1919.) RAMMSTEDT.

Kaliumchlorid *oder Kaliumsulfat*? Warum das Chlorid vorzuziehen ist. Das käufliche *Chlorkalium* enthält etwas mehr K_2O als das *Kaliumsulfat*. Es ist ferner frei von Mg-Salzen und läßt sich besser transportieren. Der NaCl-Gehalt des Chlorids ist ein weiterer Vorzug gegenüber dem Sulfat, da das NaCl in Böden mit einem Gehalt an unl. Kaliumsalzen diese löslicher u. besser assimilierbar macht. Ein anderer Nachteil des Sulfats besteht darin, daß es dem Boden beträchtliche Mengen Schwefelsäure zuführt, die unter Umständen (z. B. in kalkarmen oder schlecht gelüfteten Böden) schädlich wirkt. Beim Düngen von Tabakpflanzen u. Zuckerrohr ist KCl dem Sulfat nur dann unterlegen, wenn es zu spät, d. h. kurz vor dem Pflanzen, angewandt wird. Alle Kalidünger sollten vor dem Säen aufs Land gegeben werden. (Chem. Trade Journ. **65**. 272. 13/9.) BUGGE.

H. Führer, *Blausäuredesinfektion und Blausäurevergiftung*. Druckfehlerberichtigung zu einer früheren Mitteilung (vgl. Pharm. Zentralhalle **60**. 487; C. **1920**. I. 54.) (Pharm. Zentralhalle **60**. 546. 20/11. 1919.) MANZ.

Ausräuchern zur Vertilgung *der weißen Ameisen auf Kautschukplantagen*. Beschreibung der Ausräucherung von *weißen Ameisen* (*Termiten*) mittels eines besonderen „*Four Oaks*“ genannten App. Das Verf. besteht darin, daß man mit einer Luftpumpe Luft über glühende Kohlen bläst, auf die man eine Pulvermischung, deren Zusammensetzung aber nicht erwähnt wird, aufträgt, und die Dämpfe dann in die Nester der Ameisen leitet. Es werden die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln angegeben. (India Rubber Journ. **58**. 695—96. 18/10. 1919.) FONROBERT.

Brown-Bast. (Vgl. auch PETCH, India Rubber Journ. **57**. Nr. 25. 17; C. **1919**. IV. 669.) Auf Grund neuer Forschungen ist man bei der Unters. dieser Krankheit zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Die Gefahr der Beschädigung angezapfter Oberflächen durch Pilze oder Insekten ist nicht so groß, daß man das Zapfen deshalb unterlassen müßte. Die gewohnheitsmäßige Behandlung mit schützenden oder desinfizierenden Fll. ist nicht nötig. Erscheint die Krankheit auf der Oberfläche, so wird diese ganz mit einer Lsg. von 5—7% *Brunoline* oder 2—3% *Izal* bestrichen. — 2. Die Krankheit erscheint besonders häufig während dauernd nassen Wetters. Die Plantagen stellen während solcher Zeiten am besten das Anzapfen ein; dasselbe geschieht auch auf Plantagen, die zur Fäulnis neigen.

Diesen Anschauungen stehen aber die Beobachtungen auf Java und den malayischen Inseln entgegen, die zum Teil unter dauernd feuchtem Klima stehen. Da nach BELGRAVE, PERRY und RICHARDS eine Impfung mit dem anscheinend vorliegenden Krankheitserreger bisher zu keinem Erfolg führte, muß man wie bisher sagen, daß die Ursache von Brown-Bast noch unbekannt ist. (India Rubber Journ. **57**. 120. 18/1. 1919.) FONROBERT.

Schroeder, *Agrikulturchemische Studie über die Nopalbäume in den subtropischen Ländern Südamerikas*. Es wird über den Nährwert und Verwendungsmöglichkeit als Viehfutter der Blätter verschiedener Arten Opuntia berichtet. (Revista de la Asociacioń Rural del Uruguay **43**. Nr. 8. 1914. Montevideo. Sep. v. Vf.) A. MEYER.

F. Bibliographie.

Ostwald, W., Grundlinien der Anorganischen Chemie. 4., umgearbeitete Auflage. Dresden 1919. gr. 8. 860 SS. mit 132 Figuren. Mark 23.

— Die Chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft. (Band I des von W. OSTWALD u. C. DRUCKER herausgegebenen Handbuchs der allgemeinen Chemie.) Leipzig 1919. gr. 8. III u. 120 SS. mit 1 Figur. Mark 9.

Remsen, I., Anorganische Chemie. Deutsche Ausgabe, bearbeitet von **K. Seubert**. 6. Auflage. Tübingen 1919. gr. 8. XVII u. 532 SS. mit 2 Tafeln u. 26 Figuren. Mark 13.

Roland, J., Theorie u. Praxis des Küchenbetriebes auf wissenschaftlicher Grundlage. Für den häuslichen Frauenberuf gemeinverständlich dargestellt. Dresden 1919. gr. 8. X u. 292 SS. mit 1 farbigen Pilztafel u. Abbildungen. Mark 12.

Roscoe, H., Ein Leben der Arbeit; Erinnerungen; übersetzt von **R. Thesing**, mit Einführung von W. OSTWALD. (Große Männer. Band 7.) Leipzig 1919. gr. 8. XVI u. 362 SS. mit Wiedergabe von 3 Briefen u. 18 Abbildungen. Mark 32.

Scherer, R., Lebensmittel, deren Ersatzstoffe u. künstliche Nährpräparate. Wien 1919. 8. XV u. 482 SS. Mark 9.

Springer, L., Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie. Halle 1919. gr. 8. X u. 142 SS. Mark 12.

Stiny, J., Technische Gesteinskunde. Wien 1919. 8. Mit 57 Figuren. Pappband. Mark 5,50.

Weinland, R., Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (WERNERsche Koordinationslehre) in elementarer Darstellung. Stuttgart 1919. gr. 8. XVI u. 441 SS. mit 36 Figuren. Mark 36.

Wichelhaus, H., Vorlesungen über Chemische Technologie. 4., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Anorganischer Teil. Dresden 1919. gr. 8. IV u. 434 SS. mit 104 Figuren. Mark 16.

Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide. Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie. (1905.) Anastatischer Neudruck. Jena 1919. gr. 8. VI u. 186 SS. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 12. Januar 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 6. (Wiss. Teil.) 11. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. M. Jaeger, *Theobald van Hogelande.* Weitere Angaben über die literarische Tätigkeit des Alchemisten (vgl. Chem. Weekblad **15**. 1216; C. **1919**. I. 257). (Chem. Weekblad **16**. 179—80. 8/2. 1919.) SCHÖNFELD.

A. Kossel, *Emil Fischer* †. Nachruf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 1—2. 5/10. 1919.) GUGGENHEIM.

Hippolyt Köhler †. Nachruf auf den erfolgreichen Lehrer und Förderer der Chemie des Steinkohlenteers. (Chem.-Ztg. **43**. 821. 25/11. 1919.) JUNG.

F. Hayduck, *Professor Dr. Paul Wittelshöfer* †. Nachruf für den am 20. Dezember 1919 verschiedenen ersten Leiter der Abteilung Brennerei des Berliner Instituts für Gärungsgewerbe u. der Ztschr. f. Spiritusindustrie PAUL WITTELSHÖFER. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **42**. 399. 25/12. 1919.) RAMMSTEDT.

Nikolaus Lyon, *Ein neuer Natriumbrenner.* Vf. bringt das Natrium in Stäbchenform in den Brenner. Die Herst. des Stäbchens wird nicht beschrieben. Das Stäbchen ist vom technischen Assistenten des Physikalischen Instituts der Universität Freiburg i. B. zu beziehen. (Zeitschr. f. physik.-chem. Unterr. **32**. 203. November 1919.) BYK.

N. T. Bacon, *Einige neue Hypothesen über die verschiedenen Zustände der Materie.* (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. **9**. 873; C. **1918**. I. 1124.) Vf. findet es unverständlich, daß sich in einem Gefäße mit gesättigtem Dampfe dieser bei Temperaturerniedrigung kondensiert, obgleich sich infolge der Erniedrigung der Temp. auch der Druck im Gefäße erniedrigt. Zur Erklärung nimmt er an, daß sich die Wirkungssphären der Moleküle im festen und im fl. Zustande mit steigender Temp. vergrößern, während im gasförmigen Zustande eine Abnahme des Durchmessers der Wirkungssphäre eintritt. Ferner sucht sich Vf. ein Bild davon zu machen, daß eine gesättigte $BaSO_4$-Lösung trotz ihrer enormen Verd. nicht mehr $BaSO_4$ aufzunehmen vermag. Da hier auf $10 \cdot 10^6$ Wassermoleküle nur ein Ba-Ion kommt, so will er diesen großen Einfluß des Ba-Ions durch die Annahme erklären, daß das $BaSO_4$ in eine sehr große Anzahl von Elektronen zerfällt, welche das Lösungsmittel durchdringen und jedes Wassermolekül beeinflussen. (Journ. Physical Chem. **23**. 469—77. Okt. [21/4.] 1919. Peace Dale, R. I.) J. MEYER.

A. Berthoud, *Die Struktur der Atome.* Zusammenfassende Erörterung an Hand der neuesten Erkenntnisse hierüber. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**. 578—88. 30/10. [7/9.] 1919.) RÜHLE.

F. Rinne, *Bemerkungen über die Modifikationen krystalliner Stoffe.* Die früher referierten Ansichten des Vfs. (Naturwissenschaften **7**. 503; C. **1919**. III. 631) werden ausführlich dargelegt. Es werden die feinbaulichen Beziehungen zwischen dem amorphen u. krystallinen Zustande erörtert, ferner die Krystallisations- u. Isomeriefaktoren, die stofflichen Nahewrkgg. beim Krystallisationsakte, das Atomvolumen und Radikalvolumen im Krystallbau, die Gruppen des Polymorphismus, die Vorbereitungen der Modifikationsänderungen, die feinbaulichen Vorgänge beim Modifikationswechsel, die chemische und physikalische Isomerie u. die Krystalltypen des Polymorphismus. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **71**. 81—110. 25/6. 1918. [15/7. 1919.] Inst. f. Mineral. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig.) J. MEYER.

Wilhelm Ostwald, *Atomgewichte für 1920 und weiter.* Die von Vertretern Amerikas, Englands u. Frankreichs herausgegebenen „Internationalen Atomgewichte für 1920“ sind ohne Mitwirkung des Vertreters der deutschen Chemiker aufgestellt worden. Da diese Tabelle keineswegs genau den Stand unseres gegenwärtigen Wissens darstellt, hält der Vf. es für notwendig, selbständig zur Frage der Atomgewichte Stellung zu nehmen, u. schlägt vor, bis zur Beendigung dieser Arbeiten die Geltung der bisherigen Tabelle um ein weiteres Jahr zu verlängern. (Chem.-Ztg. 43. 801. 18/11. 1919.) Jung.

Hugo Kauffmann, *Das Molekularvolumen flüssiger organischer Verbindungen.* Um der Frage nach dem Zusammenhange zwischen chemischer Konstitution und Raumerfüllung der Stoffe nähertreten zu können, werden die Regelmäßigkeiten, die bei den Molekularvolumina als Maß der Raumerfüllung beobachtet werden, von neuem erörtert. Das auf den Kp. bezogene Molekularvolumen der organischen Stoffe ist zur Ableitung von Regelmäßigkeiten und zur Berechnung von Atomvolumina ungeeignet. Dagegen läßt das auf gleiche Temp. bezogene Molekularvolumen wichtige Gesetzmäßigkeiten hervortreten, die Parallelen auch bei anderen Eigenschaften haben. Aus dem Molekularvolumen kann man die D. berechnen. In homologen Reihen nähert sich die D. einem Grenzwert, der bei 0° gleich 0,8752 und bei 20° gleich 0,8616 ist. Ist die D. in den Anfangsgliedern einer homologen Reihe kleiner als dieser Grenzwert, so steigt sie mit zunehmenden Mol.-Gew.; ist sie größer, so fällt sie dagegen mit zunehmendem Mol.-Gew. Der Anstieg des Molekularvolumens läßt sich mathematisch formulieren. Sammeln sich Substituenten an einem Zentralatom an, so spricht man von Häufungen an einem Häufungszentrum. Derartige Häufungen erhöhen das Molekularvolumen übermäßig. Atome oder Gruppen, welche solche übermäßige Häufungen hervorrufen, werden als *Eurogene* bezeichnet, die Häufungserscheinung selbst als *Eurogenie.* Starke Eurogene sind: Carbäthoxyl, Chlor, Nitrogruppe und Cyan. Die Wirksamkeit nimmt in dieser Reihenfolge zu. Schwächer als diese Gruppen verhält sich Äthoxyl und noch schwächer das Phenyl. Der Carbonylsauerstoff ist ein zweiwertiges Eurogen. Von allen Alkoholradikalen ist nur die Methylgruppe ein Eurogen. Diese Sonderart des Methyls hat zur Folge, daß die zweiten Glieder homologer Reihen bei der Annäherung an den Grenzen Störungen unterliegen. Das Molekularvolumen aliphatischer isomerer KW-stoffe wird vom eurogenen Charakter des Methyls beherrscht. In den Derivaten kombiniert sich die eurogene Wirksamkeit des Methyls mit derjenigen der Substituenten. Der Unterschied der Molekularvolumina ist ein Maß der Eurogenie. In Häufungen zweiter Ordnung kann das Methyl seiner Wirksamkeit verlustig gehen, da Methylgruppen, wenn sie an zwei einander benachbarten C-Atomen, die Häufungszentren sind, sitzen, das Molekularvolumen erniedrigen. Ebenso wie C vermag auch Si die Funktionen eines Häufungszentrums auszuüben. (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 343—51. 1/11. [5/9. 1919. Stuttgart.) J. Meyer.

Wilder D. Bancroft, *Die Farben der Kolloide. VIII. Metallische Farben.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 23. 365; C. **1919**. III. 802.) Es war in den vorhergehenden Betrachtungen gezeigt worden, daß viele Farben von Tieren u. Vögeln struktureller Natur sind. Es werden jetzt die entgegenstehenden Ansichten Walters (Die Oberflächen- und Schillerfarben [1895]) zitiert u. besprochen. (Journ. Physical Chem. 23. 445—68. Oktober. 1919. Cornell Univ.) J. Meyer.

D. A. Mac Innes, *Die Aktivitäten der Ionen starker Elektrolyte.* Berichtigung einer Tabelle in der Arbeit Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1086; C. **1919**. III. 1032. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1378—79. September 1919.) Bugge.

L. Vegard, *Bemerkungen zu der Antwort der Herren Born und Landé betreffend die Hypothese der veränderlichen Quantzahlen der normalen Elektronen-*

systeme und den „Ellipsenverein“. (Vgl. BORN und LANDÉ, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 385; C. **1919**. III. 585.) Vf. verteidigt seine Prioritätsansprüche in betreff der beiden im Titel angegebenen Punkte. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 670—72. 30/10. [10/10.] 1919.) BYK.

Albert Ranc und **René Wurmser**, *Notizen über reine und angewandte Photochemie.* Vf. bespricht den Zusammenhang zwischen Temperaturstrahlung und Luminescenzstrahlung, das Gesetz der schwarzen Strahlung, die Messung der hohen Tempp. (Ind. chimique **6**. 292—96. Oktober 1919.) BYK.

L. B. Loeb, *Über den Rückstoß von α-Teilchen von leichten Atomen.* Es sollte die Anzahl der α-Teilchen gezählt werden, die von leichten Atomen wie C, O, Al unter einem möglichst nahe bei 180° liegenden Winkel reflektiert werden, um sie mit der Theorie von DARWIN zu vergleichen. (Vgl. DARWIN, Philos. Magazine [6] **27**. 675; C. **1914**. I. 1871.) Die Anzahl der unter so hohen Winkeln reflektierten α-Teilchen ist außerordentlich klein. Auch haben die Rückstoßteilchen eine sehr kleine Reichweite. Dieser letztere Umstand erschwert die Aufgabe insofern, als sich dadurch der Gebrauch von Diaphragmen von einem größeren Absorptionsvermögen, als 3 mm Luft entspricht, verbietet, als ferner dadurch die Dicke der ablenkenden Schicht verkleinert wird, und die Intensität der Scintillationen herabgesetzt wird, was die Zählarbeit erschwert. Gebraucht man starke Ra-Präparate, so stört die intensive γ-Strahlung. Die Unters. von C wurde unmöglich gemacht und von Al erschwert durch einen vom Vf. als Ansteckung bezeichneten Prozz. Durch das evakuierte Gefäß verbreiteten sich nämlich Teilchen des aktiven Nd. im ganzen Raume, die auf dem ZnS störende Scintillationen hervorrufen. Es mußte ferner bei der Zählung auf die zerstreuten Teilchen als Fehlerquelle Rücksicht genommen werden. Die Anzahl der abgelenkten Teilchen ließ sich zwar nicht direkt mit DARWINs Theorie vergleichen. Aber diese ließ sich doch dadurch prüfen, daß bei Elementen, wie Pb, Ag, Au mit hoher Kernladungszahl die Stöße keine hinreichende Annäherung an den Kern erlauben sollten, um die bei leichten Atomen beobachteten abnormen Ablenkungen zu erklären. Die bisherigen Resultate widersprechen DARWINs Theorie nicht, wenn auch noch keine genaue Entscheidung möglich ist. Bei Annäherung der Kerne auf $7 \cdot 10^{-13}$ beginnen die abnormen Ablenkungen. Die Reichweite der von Al reflektierten α-Teilchen liegt unterhalb 3,6 cm, wie zu erwarten ist, wenn die Energie- und Momentensätze gelten. (Philos. Magazine [6] **38**. 533—41. November [11/7.] 1919. Universität Manchester.) BYK.

Felix Jentzsch-Graefe, *Versuche mit der Luminescenzlampe.* Grundprinzip für alle brauchbaren Fluorescenz-, sowie für die meisten Phosphorescenzbeobachtungen ist eine Dunkelfeldbeleuchtung großen Maßstabes. Diese kann man in der Weise erreichen, daß man eine Lichtquelle verwendet, die nur unsichtbares ultraviolettes Licht aussendet, so daß das erregte Licht der Fluorescenz das einzige sichtbare Licht im Versuchsraum bleibt. Nach diesem Prinzip ist von der Firma ERNST LEITZ in Wetzlar eine besondere Luminescenzlampe hergestellt worden, die sich durch Einfachheit und Handlichkeit vor ähnlichen Konstruktionen auszeichnet. Eine Liliputbogenlampe mit rechtwinklig zueinander stehenden Kohlen wurde mit einem vollständig lichtdichten Gehäuse versehen und ein Filterrohr davor befestigt. Die Lampe wird mit Dochtkohlen mit Fe-Zusatz beschickt. Als Lichtquelle dient vornehmlich der Lichtbogen und nicht, wie sonst der Krater. Sein Licht wird durch eine möglichst dünne Kondensorlinie aus U-V-Kron annähernd parallel gemacht. Das Ultraviolettfilter bestand aus zwei Lsgg. von $CuSO_4$ und von Nitrosodimethylanilin. Zur Beobachtung der Fluorescenz mikroskopischer Präparate dürfen die beleuchtenden Strahlen sich nicht mit den abbildenden durchdringen. Dies wird dadurch erreicht, daß auch beim Mikroskopieren nicht im durchfallenden, sondern im auffallenden Lichte gearbeitet wird. Von den An-

wendungen des Instrumentes beschreibt Vf. besonders diejenigen im physikalischen und chemischen Unterricht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **32**. 181—89. November 1919. [1914]. Gießen.) Byk.

Manne Siegbahn, *Präzisionsmessungen im X-Strahlenspektrum. II. Das X-Strahlenspektrum des Wolframs.* (I. vgl. Philos. Magazine [6] **37**. 601; C. **1919**. III. 467.) Das X-Strahlenspektrum des W ist vielfach untersucht worden, weil meist die Antikathoden der technischen Röntgenröhren aus diesem Metall bestehen. Doch kommt das Linienspektrum von W dabei nur bei sehr hohen Potentialen von etwa 75 Kilovolt in Betracht. Daher fehlt es denn auch in gewöhnlichen gasgefüllten Röhren. Die L-Serie wird zwar stets erzeugt, aber stark in der Glaswand der Röhre absorbiert. Das Linienspektrum des W verdient auch deshalb Interesse, weil hier alle drei Serien, die K-, L- u. M-Serie auftreten. Zum Studium der K-Serie wurde der speziell für das Studium sehr harter Strahlen gebaute Spektrograph benutzt. Die stärkste Linie $K\alpha_1$ wurde sehr sorgfältig an zwei verschiedenen Calcitkrystallen als Gitter bestimmt. Ein kleiner Unterschied, der sich hierbei zeigt, dürfte nicht durch Verschiedenheiten der beiden Gitter, sondern vielmehr durch Versuchsfehler bedingt sein. Die $K\alpha_1$-Linie wurde auch mit Hilfe eines Spektrographen bestimmt, der speziell für die Messung von Wellenlängen zwischen 0,5 bis 1 oder 2 Angström gebaut war, und der dazu bestimmt war, das Intervall zwischen dem Spektrographen für kurze Wellenlängen aus dieser Arbeit und dem Vakuumspektrographen aus Teil I zu überbrücken. Die Messung ergibt für die $K\alpha_1$-Linie des W-Spektrums 208,85 X-Einheiten (1 X-Einheit $= 10^{-11}$ cm). Die $K\alpha_2$-Linie ist 213,52, $K\beta_1$ 184,36, $K\beta_2$ 179,40. Die L-Gruppe wurde mit dem Vakuumspektrographen der ersten Abhandlung ausgemessen. Zwischen dem mit einem Calcit- und einem Steinsalzgitter erhaltenen Wellenlängen besteht gute Übereinstimmung, was die Genauigkeit der Gitterkonstanten des Calcits im Verhältnis zu derjenigen des Steinsalzes zeigt. Die Wellenlängendifferenzen innerhalb der L-Serie scheinen mit abnehmender Wellenlänge abzunehmen. (Philos. Magazine [6] **38**. 639—46. November [Juni] 1919. Lund, Physikal. Lab. d. Univ.) Byk.

Manne Siegbahn und **A. B. Leide**, *Präzisionsmessungen in den X-Strahlenspektren. III. Ein X-Strahlenspektrograph für mittlere Wellenlängen.* (II. vgl. Philos. Magazine [5] **38**. 639; vorst. Ref.) In dieser Arbeit wird der schon in Teil II erwähnte Spektrograph für mittlerere Wellenlänge näher beschrieben. Der Schlitz befindet sich dabei hinter dem Krystall. Zur Prüfung der Brauchbarkeit des Instrumentes wurde eine Messung der $K\alpha_1$-Linie von Cu vorgenommen. (Philos. Magazine [6] **38**. 647—51. November [Juli]. 1919. Lund, Physikal. Lab. d. Univ.) Byk.

W. M. Thornton, *Die Zündung von Gasen durch heiße Drähte.* Es empfiehlt sich, ein möglichst großes Gasvolumen zu verwenden, damit die Explosionswelle sich voll ausbilden kann. Andererseits macht sich in allzu großen Gefäßen Konvektion zu stark bemerklich. Schließlich wurde ein zylindrisches Gefäß von 50 ccm Inhalt gebraucht. Als Versuchsdrähte dienten solche aus Pt, Ni, Fe, W, Mo, Au u. Ag in drei Stärken zu 0,1, 0,2 und 0,3 mm Durchmesser in Längen von 3 cm, teilweise in Schleifenform; als brennbare Gase dienten H_2, *Methan, Äthan, Pentan, Methyl- und Äthylalkohol, Äthylen, Ä., Bzl., CO, Kohlengas und Petroleumdampf.* Die Abhängigkeit der zur Zündung erforderlichen Stromstärke vom Durchmesser des Drahtes ist für Wasserstoff als brennbares Gas bei allen Drähten nahezu geradlinig. Methan läßt sich nur sehr schwer durch irgendeinen unterhalb 1800° schmelzenden Draht zur Zündung bringen. Mit Pt ist das außer in strömendem Gase ebenfalls unmöglich. Während für Pt-Drähte charakteristische Verschiedenheiten in der Zündung von H_2, Methan, CO und Steinkohlengas auftreten, fehlt eine solche Verschiedenheit bei W-Drähten. Die Verbindungswärmen der einzelnen Gase sind ohne Einfluß auf die Zündungsstromstärke.

Alle Gase zünden mit Ausnahme von H_2 u. CO bei einer bestimmten gleichen Entw. von Wärme per cm des Drahtes. Dabei scheint der Durchmesser fast gar keine Rolle zu spielen. Auch vom Gasdrucke ist die Zündung unabhängig, sowie von der Konz. des Gases. Als Quelle der Zündung kommt infolge dieser weitgehenden Unabhängigkeit von den physikalischen u. chemischen Bedingungen (mit Ausnahme von H_2) nur eine Erscheinung in Betracht, die sich entweder unmittelbar auf der Oberfläche des Drahtes oder innerhalb desselben abspielt, wo die Gasgesetze nicht mehr gelten. Da O_2 der einzige gemeinschaftliche Bestandteil aller untersuchten Gemische ist, so sucht Vf. diesen Effekt in einer Rk. mit O_2 entweder innerhalb des Drahtes oder unter der Einw. positiver Ionen des brennbaren Gases, die gerade aus dem Drahte heraustreten. (Philos. Magazine [6] **38**. 613—33. Nov. 1919. Newcastle upon Tyne Armstrong College.) Byk.

Joseph Reilly und **Wilfred J. Hickinbottom**, *Die Destillation wässeriger Lösungen verwandter organischer Substanzen.* Die Vff. erörtern die bei der Wasserdampfdestillation auftretenden Gesetzmäßigkeiten, die sich vom Nernstschen Verteilungssatz ableiten lassen, und die die Grundlage bilden für ein Verf. zum Nachweis von Butter und Cocosfett. (Chem. News **119**. 185. 17/10. 1919.) Jung.

J. D. Morgan, *Flammengeschwindigkeit in entzündbaren Gasen.* Es sollte eine möglichst einfache Beziehung zwischen Flammengeschwindigkeit und dem Druck während der Verbrennung entzündlicher (inflammable) Gase gefunden werden unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit proportional dem Druck sei. Es werden 2 Versuchsvorrichtungen erörtert u. 2 Gleichungen abgeleitet, die diese Beziehung besser als die Verss. wiedergeben. (Vgl. hierzu auch Mason und Wheeler, Journ. Chem. Soc. London **111**. 1044; C. **1918**. I. 1125.) (Engineering **108**. 535—36. 24/10. 1919.) Rühle.

A. M. Williams, *Die Adsorption von Gasen bei niedrigen und mäßigen Konzentrationen. I. Ableitung der theoretischen Adsorptionsisostere und Isotherme. II. Experimentelle Bestätigung der Form der theoretischen Isosteren und Isothermen.* Für schwache Adsorption läßt sich die Adsorptionsisotherme durch die Gleichung $\alpha = \alpha_0 c$ (1) darstellen, wobei α der adsorbierte Betrag, und c die Gleichgewichtskonz. außerhalb des Adsorbens ist. α_0 ist eine Konstante. Vf. will diese Konstante im Falle der Gase experimentell ermitteln und sie theoretisch mit anderen physikalischen Größen verknüpfen. Es wird der Fall eines Gases mäßiger Konz., bezw. Druck betrachtet. Daher wird angenommen, daß sich auf der Oberfläche des Adsorbens in einem bestimmten Volumen, das durch den Aktionsradius der Molekularkräfte bestimmt ist, die adsorbierte Substanz befindet. Für die Adsorptionsisosteren, d. h. die Linien von konstantem Wert des α wird eine Gleichung der Form erhalten $\log \alpha/c = B + A/T$, wobei A u. B zwei Konstanten. Für etwas höhere Konz. ergibt sich als Adsorptionsisotherme $\log \alpha/c = A_0 - A_1 \cdot \alpha$, wobei wieder A_0 u. A_1 zwei Konstanten sind. Die Formel für die Adsorptionsisosteren wird an Beobachtungen über A, Methan, CO_2, NH_3 geprüft, die Adsorptionsisotherme an N_2, Methan, CO, CO_2. Oberhalb des kritischen Punktes erweisen sich beide Formeln in befriedigendem Maße erfüllt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 287—97. 1/11. [22/7.] 1919. Univ. Edinburg, Chem. Abt.) Byk.

A. M. Williams, *Die Adsorption von Gasen bei mäßigen und niedrigen Konzentrationen. III. Experimentelle Prüfung der Konstanten in der theoretischen Adsorptionsisostere.* (I. u. II. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 287; vorst. Ref.). Nachdem in der vorangehenden Arbeit die theoretische Form der Adsorptionsisostere als solche gesichert ist, erscheint es wünschenswert, zu sehen, wie weit die Konstanten mit ihren theoretischen Werten übereinstimmen. Hier existiert eine Anzahl Beobachtungen an Äthylen, CO, Methan, CO_2, N_2, A., die sich zu dieser Prüfung eignen. Die Werte der Konstanten erweisen sich in guter Über-

einstimmung mit der Theorie einer dünnen Oberflächenschicht. Dabei ergibt sich eine neue Methode zur Berechnung der inneren Kohäsion eines Gases. Der Radius der Molekularkräfte ergibt sich zu $3{,}2-4{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 298—311. 1/11. [22/7.] 1919. Univ. Edinburg, Chem. Abt.) Byk.

George W. Todd und **S. P. Owen**, *Eine Dampfdruckgleichung.* Die Verdampfung wird als einfachster Fall einer heterogenen Rk. unter der Annahme behandelt, daß alle Dampfmoleküle, die auf die Fl.-Oberfläche treffen, sie auch durchdringen, und daß nur die Moleküle der Fl., deren Geschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet, unabhängig von dem Winkel, unter dem sie auftreffen, hinausdringen u. dadurch frei von der Fl. in den Dampf gelangen. Ist ϱ die Fl.-Dichte, p der Druck, ϑ die absol. Temp., und sind A und B zwei Konstanten, so resultiert aus diesen Annahmen eine Dampfdruckgleichung der Form $p = A \varrho e^{-\frac{B}{\vartheta}} \left(1 + \frac{B}{\vartheta}\right)$, die an W., Hg, Bzl., NH_3, Br_2, Ä. geprüft wird u. befriedigende Resultate ergibt. Die Konstante B läßt sich auch aus der kritischen Temp. berechnen. Die auf diese Weise gefundenen B-Werte betragen indes nur $^1/_4$—$^1/_3$ der aus den Dampfdruckformeln sich ergebenden. (Philos. Magazine [6] **38**. 655—60. Nov. [August], Newcastle-upon-Tyne.) Byk.

B. Anorganische Chemie.

H. C. Rentschler, *Resonanz- und Ionisationspotentiale von Elektronen in den einatomigen Gasen Argon, Neon und Helium.* Wenn sich ein Elektron in einem metallischen Dampfe bewegt, so sind zwei Arten unelastischer Stöße möglich. Die erste Art tritt ein, wenn das sich bewegende Elektron ein Elektron des Atoms verschiebt, ohne es von dem Atom zu lösen. Das Potential, durch welches das Elektron die hierzu nötige Energie erhält, bezeichnet man als Resonanzpotential. Die zweite Art des unelastischen Stoßes tritt ein, wenn das kollidierende Elektron ein Elektron des Atoms aus der Wrkgs.-Sphäre des Atoms herausdrückt und so Ionisation hervorruft.

Es wurden Verss. angestellt, um zu bestimmen, ob die einatomigen Gase Ar, Ne und He beide Arten dieses unelastischen Stoßes aufweisen. Es wurde gefunden, daß die erhaltenen Kurven beim Ar auf ein Resonanzpotential von ungefähr 12 Volt und auf ein Ionisationspotential von ungefähr 17 Volt hindeuten, während Ne und He keinen Resonanzeffekt aufweisen. (Journ. Franklin Inst. **188**. 408—9. September. 1919. Aus dem Untersuchungslab. d. Westinghouse Electrical and Manufacturing Company.) J. Meyer.

N. Tarugi, *Einige Untersuchungen und Betrachtungen über einen speziellen Fall der Toxikologie des Phosphors.* Auf Grund eingehender experimenteller Unters. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß der Nachweis von P mit $AgNO_3$-Papier in gärenden Substanzen erst nach vollständigem Aufhören der Gärung gelingt, u. zwar kann hierbei eine Gärzeit von ca. 3 Monaten verstreichen, ehe die Bräunung des Reagenspapieres eindeutig eintritt. Die B. von CO_2 und A. hat auf den vorhandenen P. gar keinen Einfluß. Wird P-haltiger Mehlteig verbacken, so verschwindet der P, so daß solches Gebäck ungiftig wird. (Boll. Chim. Farm. **58**. 141—47. 30/4. 1919. Pisa, Chem.-pharm. u. toxikol. Inst. d. Univ.) Grimme.

Kia-Lok Yen, *Eine absolute Bestimmung der Reibungskoeffizienten von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.* Die Methode der Viscositätsbest. besteht darin, daß von zwei koaxialen Zylindern in dem zu untersuchenden Gase der äußere in rotierende Bewegung gesetzt wird, während der innere an einem rotierender Faden aufgehängt ist. Dann wird je nach der Größe des Reibungskoeffizienten der innere Zylinder eine Ablenkung aus seiner Gleichgewichtslage um einen bestimmten Winkel erfahren. Die Methode ist derjenigen der Transpiration, durch die früher

Reibungskoeffizienten wesentlich bestimmt worden sind, überlegen. Die Versuchstemp. war 23° oder sehr nahe daran u. wurde durch einen guten Thermostaten u. eine sehr sorgfältige Regulierung der Temp. des Beobachtungsraumes aufrecht erhalten. Es wurde ganz besonders auf Reinheit der benutzten Gase gesehen, da selbst kleine Beimischungen die Viscosität sehr stark verändern. So wird die des H_2 durch 5% N_2 um etwa 25% geändert. Der aus einem Kippschen App. oder durch Elektrolyse erzeugte H_2 wurde zur Befreiung von Cl_2 durch konz. KOH, dann über metallisches Ca zur Absorption des N_2 über heißes Cu zur Entfernung des O_2 geleitet. Dann passierte er konz. H_2SO_4, Stücke von KOH und P_2O_5, endlich eine in fl. Luft getauchte Röhre mit Cocosnußkohle. Der N_2 wurde aus NH_4NO_3 u. $NaNO_2$ entwickelt. Hier geschah die Reinigung des Gases mit einer in konz. HNO_3 gel. Lsg. von Kaliumbichromat, H_2SO_4, KOH in Stücken, erhitztem Cu und CuO; endlich wurde das Gas wieder durch eine Batterie von P_2O_5-Röhren geleitet. Der O_2 wurde aus Natriumsuperoxyd durch Auftropfen von W. dargestellt. Zur Reinigung diente hier H_2SO_4, KOH in Stücken, metallisches Ca, CuO, P_2O_5. Zur Kontrolle der Reinheit des Gases wurde eine Gasanalyse ausgeführt. Allerdings ist deren Genauigkeit nicht groß genug, um die Reinheit bzgl. der Viscosität zu garantieren. Immerhin scheint sie durch die Art der Reinigung des Gases hinreichend gesichert. Als Resultat ergab sich für H_2 ein Reibungskoeffizient von $882{,}16 \cdot 10^{-7}$, O_2 $2042{,}35 \cdot 10^{-7}$, N_2 $1764{,}80^{-7}$. (Philos. Magazine [6] **38**. 582—96. November [3/7.] 1919. Ryerson Physical Lab. Univ. Chicago.) Byk.

H. Bechhold, *Die Löslichkeit schwerlöslicher Silberverbindungen, demonstriert an ihrer keimschädigenden Wirkung.* Nägelis oligodynamische Kraft ist bereits von verschiedenen Forschern zurückgeführt worden auf eine Lsg. von Metallspuren. Diese Theorie wird hier auch vorgetragen für die keimtötende Wrkg. von Filtrierpapierscheiben mit wl. Ag-Verbb., welche auf beimpfte Nähragarplatten gelegt worden waren. Nach einem Tag bildet sich um sie herum ein keimfreier Hof. Die Breite desselben bei den verchiedenen Verbb. ist abhängig von deren Löslichkeit u. Diffusionsvermögen. (Kolloid-Ztschr. **25**. 158—61. Okt. [8/6.] 1919. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch. u. Inst. f. exp. Ther.) Liesegang.

D. Organische Chemie.

Paul Diergart, *Zur Geschichte des Zeiseschen Mercaptans und seines Namens (1833).* Geschichtliche Notizen über W. Chr. Zeise, dessen Entdeckung des Mercaptans und über die Ableitung dieser Benennung. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 281—92. Nov. [28/5.] 1919. Bonn.) Posner.

Ch. Boulin und **L.-J. Simon**, *Einwirkung von Stannichlorid auf Dimethylsulfat.* Die Rk. verläuft wie bei den Alkalihaloiden (vgl. Guyot, Simon, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 435; C. **1919**. III. 981) in zwei Phasen. Bei sehr langem Stehen bei gewöhnlicher Temp. findet folgende Rk. statt:

$$SnCl_4 + 2(CH_3)_2SO_4 = 2\,CH_3Cl + SnCl_2(O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3)_2.$$

Das als amorpher Nd. sich ausscheidende *Chlorstannylmethylsulfat* wird durch wss. KOH in $Sn(OH)_4$, KCl u. methylschwefelsaures K zerlegt. Das Chlorstannylmethylsulfat zerfällt seinerseits beim Erhitzen bis auf 200° quantitativ in CH_3Cl und Stannisulfat. Die Rk. zwischen Dimethylsulfat und $SnCl_4$ wird bei 114° sehr lebhaft; bei 120° nicht übersteigenden Tempp. verlaufen beide Prozesse nebeneinander. Ein Überschuß von Dimethylsulfat scheint die B. von Stannisulfat zu begünstigen und hat die Entstehung von etwas Methyläther zur Folge. Die beschriebene Rk. gestattet die *Darst. von Stannisulfat* bei niedrigen Tempp. und dürfte sich auch zur Darst. der Sulfate anderer mehrwertiger Metalle eignen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 618—20. 6/10. 1919.) Richter.

M. Gomberg, *Äthylenchlorhydrin und β,β-Dichloräthylsulfid.* Aus den angestellten Verss. folgt, daß *Äthylenchlorhydrin* leicht durch Einw. von Cl auf Äthylen in Ggw. von W. bei Temp. von 0—20° erhalten wird. Die Neutralisation der gebildeten HCl ist überflüssig u. anscheinend von Nachteil. Konzz. von 15% Chlorhydrin sind erhalten, Konzz. unter 8% sind zu vermeiden. Chlorhydrin, HCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl und zu geringes Rühren wirken verringernd auf die Ausbeute ein. Ein Gemisch von 42,5% Chlorhydrin und 57,5% W. hat den konstanten Kp. 95,8° bei 735 mm. Verd. Chlorhydrinlsgg. lassen sich durch Dest., besonders bei Zusatz von NaCl oder $CaCl_2$, anreichern. Aus den konz. Lsgg. resultiert reines Chlorhydrin vom Kp. 128°. Durch Aussalzen kann man 70%ig. Lsgg. erhalten. Reines Chlorhydrin resultiert durch Dest., Aussalzen und Extraktion. — *Thiodiglykol.* Bei der Umwandlung von Chlorhydrin in Thiodiglykol mittels Na_2S können mit Vorteil 20%ig. Chlorhydrinlsgg. verwendet werden. Durch Verringerung der verwendeten Menge Na_2S von 4 Mol. auf 1½ Mol. erhält man reinere Prodd. Zur Herst. wird die abgewogene Menge des krystallisierten Na_2S, welches Krystallwasser enthält, direkt mit dem Chlorhydrin kurze Zeit erwärmt. Die Lsg. wird dann mit H_2SO_4 neutralisiert, das W. unter vermindertem Druck abdestilliert und die erhaltene M. zentrifugiert. Die Ausbeute beträgt 90—95%. — *β.β-Dichloräthylsulfid.* Thiodiglykol wird mit konz. HCl erwärmt. Man kann die mit H_2SO_4 neutralisierte Lsg. des Thiodiglykols direkt ohne Reinigung mit konz. HCl versetzen. Die abgesaugte Lsg. wird dann auf 60—75° erwärmt. Das Sulfid setzt sich als schweres Öl zu Boden. Man wäscht mit W. und filtriert über $CaCl_2$ oder NaCl. Die Ausbeute beträgt 90—98% auf angewandtes Chlorhydrin berechnet. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdest. Bei der Einw. von Äthylenchlorid auf Na_2S wird ein Disulfid analog der Gleichung:

$$2\,ClC_2H_4Cl + 2\,Na_2S = S{<}^{C_2H_4}_{C_2H_4}{>}S + 4\,NaCl$$

gebildet. Dieser Reaktionsverlauf erklärt sich durch die Tatsache, daß β,β-Dichloräthylsulfid bei der Einw. auf Na_2S das Disulfid bildet. Wird das Sulfid gemäß der Gleichung: $2\,ClC_2H_4Cl + Na_2S = (ClC_2H_4)_2S + 2\,NaCl$ gebildet, so tritt alsbald Umwandlung in das Disulfid ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1414—31. Sept. [21/6.] 1919. Ann Arbor. [Mich.].) Steinhorst.

Joseph Reilly und **Wilfred J. Hickinbottom**, *Intramolekulare Umlagerung der Alkylarylamine.* Nicht nur die Hydrochloride der Alkylaniline unterliegen beim Erwärmen unter Druck einer Umlagerung (vgl. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**. 720), sondern nach Vff. auch die Additionsverbb. der sekundären und tertiären Amine mit Metallsalzen. Verbb. des Typs $B \cdot RCl_2$ (B = ein Molekül einer einwertigen Base, R = ein Atom eines zweiwertigen Metalls), erhalten durch Verb. der Chloride von Zn, Co und Cd mit dem sekundären Amin, geben beim Erhitzen unter Druck im Alkylkern substituierte Amine. Wenn nicht die Annahme gemacht wird, daß diese Doppelverbb. HCl abspalten, so ist es schwierig, diese Umlagerungen mit der Annahme zu vereinbaren, daß Methylchlorid ein Zwischenprod. bei der B. von p-Toluidin aus Methylanilindoppelsalz ist. Anschließend theoretische Betrachtungen über das Zustandekommen dieser Umlagerungen. (Chem. News **119**. 161. 26/9. 1919.) Rühle.

Charles Moureu und **Charles Dufraisse**, *Über die Stabilisierung des Acroleins. I. Die spontanen Veränderungen des Acroleins.* Die Verharzung von Acrolein zu dem unl. „*Disacryl*" von Redtenbacher (Liebigs Ann. **47**. 141) scheint eine spontane Umwandlung zu sein, die auch an den reinsten Präparaten auftritt und bis zum völligen Verschwinden des Acroleins andauert. Der Prozeß wird außerordentlich beschleunigt durch die Anwesenheit von Verunreinigungen unbekannter Natur, wie sie im rohen Acrolein enthalten sind, und durch die An-

wendung von Wärme. Durch die Einw. des Lichtes wird die B. von Disacryl an den Gefäßwandungen so befördert, daß alle Glasgefäße früher oder später dadurch zum Springen gebracht werden, obwohl die Umwandlung mit einer Kontraktion verbunden ist. Man erhält das Disacryl in Form von leichten Flocken, feinem Pulver und an den Wandungen in harten elastischen, elfenbeinartigen MM. Geruch- u. geschmacklos, unl. in neutralen Lösungsmitteln. In frischem Zust. ist es etwas l. in konz. HNO_3; aus dieser Lsg. wird durch viel W. ein weißer Nd. gefällt. Beim Erhitzen zers. es sich, ohne zu schmelzen. Wird in der Kälte durch konz. H_2SO_4, Chromsäuregemisch, rauch. HNO_3 u. kaustische Alkalien kaum angegriffen. — Außer in Disacryl vermag sich Acrolein auch in sog. lösliches Harz umzuwandeln; unter Zunahme der D. durchläuft es alle Phasen der Viscosität u. verwandelt sich schließlich in eine spröde, durchscheinende M. Die Umwandlung in Disacryl kann diesem Prozeß vorangehen, aber nicht neben ihm verlaufen. Das lösliche Harz ist sll. in Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Estern, organischen Säuren und Basen, swl. in W., KW-stoffen, Äthern. Es kann durch Erhitzen auf 100° im Vakuum von den letzten Resten Acrolein nicht befreit werden. Die B. von l. Harz findet nur in unreinem Acrolein statt; sie wird unter anderem befördert durch freie Basen, und zwar um so mehr, je stärker und je löslicher die Base in Acrolein ist, durch viele Salze, deren Löslichkeit ebenfalls von Bedeutung zu sein scheint, ferner durch H_2S, zahlreiche organische N-Verbb. und die Chlorüre von As, Sb, Bi und Sn. Auch Wärme scheint die Umwandlung zu beschleunigen. Für die Darst. eines beständigen Acroleins ist nach dem Gesagten erforderlich: 1. Zusatz eines Stabilisators gegen die B. von Disacryl, 2. möglichste Reinigung zur Vermeidung der B. von l. Harz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 621—26. 13/10. 1919.) Richter.

H. P. Hood und **H. R. Murdock**, *Superpalit.* Der Gaskampfstoff *Trichlormethylchlorformiat*, $ClCO_2CCl_3$, wird von den Engländern *Diphosgen*, von den Franzosen „*Surpalite*" und von den Amerikanern „*Superpalit*" genannt. Die Deutschen haben es in den Grünkreuzgranaten verwendet. Die letale Dosis beträgt 0,25 mg im Liter bei einer Einatmungsdauer von 30 Minuten. Seine Bedeutung als Kampfgas verdankt es seiner großen Dampf-D., seiner Fähigkeit, infolge seines hohen Kp. lange nachzuwirken, und seiner großen Giftigkeit. In Deutschland wurde dieser Stoff durch Chlorieren von Methylformiat gewonnen, in Amerika wurde es nur versuchsweise durch Einw. von Phosgen auf CH_3OH und Chlorieren des so entstandenen chlorameisensauren Methyls unter der Einw. verschiedenen Lichtes erhalten. Eine Unters. des Superpalits zeigte, daß dieser Stoff durch Holzkohle und durch Eisenoxyd in Phosgen zersetzt wird. Im geschlossenen Rohr scheint sich ein Gleichgewicht einzustellen. Durch Al_2O_3 wird Superpalit in CCl_4 und CO_2 zerlegt. Bei der Einw. von $COCl_2$ auf CH_3OH bildet sich unter anderem Dimethylcarbonat, das beim Chlorieren in *Perchlordimethylcarbonat* oder *Triphosgen* übergeht. Dieses Triphosgen zerfällt beim Erhitzen in Superpalit und Phosgen. Wenn chlorameisensaures Methyl im Lichte bei geeigneten Tempp. chloriert wird erhält man Monochlormethylchlorformiat vom Kp. 107°, Dichlormethylchlorformiat vom Kp. 114° und Trichlormethylchlorformiat von Kp. 128°. Beim Chlorieren von Dimethylcarbonat erhält man nacheinander Monochlordimethylcarbonat vom Kp. 138°, Dichlordimethylcarbonat vom Kp. 178° und Hexachlordimethylcarbonat vom F. 78°. Superpalit läßt sich aus Phosgen oder aus CO_2 und CCl_4 nicht synthetisch herstellen. (Journ. Physical Chem. **23**. 498—512. Oktober 1919. Bureau of Mines, Katalyt. Laboratorium.) J. Meyer.

Joseph Knox und **Helen Reid Will**, *Die Löslichkeit von Silberacetat in Essigsäure und von Silberpropionat in Propionsäure.* Die Löslichkeit des *Silberacetats* u. *Silberpropionats* (l. in g im l) bei 25° ändert sich stetig mit der Konz. der

entsprechenden Säuren (II. in Grammäquivalenten im l) in wss. Lsg., woraus folgt, daß keine neue Phase, etwa ein saures Salz, auftritt:

$C_2H_4O_2$	I.	11,13	10,73	9,98	9,19	8,29	7,31	6,15	4,96	3,43	1,09
	II.	0,00	1,00	2,98	4,98	6,80	8,97	11,02	12,97	14,96	17,28
$C_3H_6O_2$	I.	9,04	8,58	8,01	7,60	6,78	5,78	4,96	3,16	2,17	
	II.	0,00	1,00	2,00	2,97	4,95	6,97	8,56	11,40	13,03.	

(Journ. Chem. Soc. London **115**. 853—54. Juli. [16/6.] 1919. Aberdeen, Univ. Chem. Abteilung.) Franz.

A. **Heiduschka** und M. **Gareis**, *Beiträge zur Kenntnis des Melissylalkohols und der Melissinsäure.* In der Literatur findet sich sowohl für den *Carnaubawachsmelissylalkohol* wie für den *Bienenwachsmelissylalkohol* bald die Formel $C_{30}H_{62}O$, bald die Formel $C_{31}H_{64}O$. Durch die Elementaranalyse kann die Frage, welche Formel die richtige ist, nicht entschieden werden. Außerdem ergibt sich aus der Literatur aber noch die Frage, ob die dort angegebenen, voneinander abweichenden FF. des Carnaubawachsalkohols und Bienenwachsalkohols nur Zufälligkeiten sind, oder ob es sich um zwei verschiedene Stoffe handelt. Diese Fragen haben die Vff. untersucht. Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kann mit Sicherheit angenommen werden, daß der *Melissylalkohol* des Carnaubawachses und des Bienenwachses voneinander verschieden sind, und zwar besitzt der Bienenwachsmelissylalkohol eine CH_2 Gruppe mehr als der Carnaubawachsmelissylalkohol. Beide sind also Homologe derselben Reihe. Dasselbe gilt für die *Melissinsäuren* der beiden Wachsarten. Dem Carnaubawachsmelissylalkohol kommt die Formel $C_{30}H_{61}OH$, dem Bienenwachsmelissylalkohol die Formel $C_{31}H_{63}OH$ zu. Der Carnaubawachsmelissylalkohol liefert das Nitril der Bienenwachsmelissinsäure.

Praktischer Teil. *Carnaubawachsmelissylalkohol*, $C_{30}H_{61}OH$. Aus Carnaubawachs durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge. (Als Nebenprod. erhält man einen *Alkohol* $C_{27}H_{56}O$ vom F. 76°.) Weißes, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver. In der Hitze l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in k. CCl_4, F. 87,5°. — *Essigsäureester*, $C_{32}H_{34}O_2$, farblose Schüppchen aus Ä., F. 74°. — *Benzoesäureester*, $C_{37}H_{66}O_2$, Krystalle aus A., F. 69,5°. — *Phthalsäureester*, $C_{68}H_{126}O_4$, Krystalle aus Bzn., F. 82°. — *Chloressigsäureester*, $C_{32}H_{63}O_2Cl$, Krystalle aus Ä. u. Bzn., F. 79,5°. — *Phenylurethan*, $C_{37}H_{67}O_2N$, Krystalle aus A., F. 98°. — *Chlorid*, $C_{30}H_{61}Cl$, Krystalle aus Ä., F. 67°. — *Bromid*, $C_{30}M_{61}Br$, Krystalle aus Ä., F. 68°. — *Jodid*, $C_{30}H_{61}J$, Krystalle aus Ä., F. 69,5°. Liefert mit KCN das *Nitril der Bienenwachsmelissinsäure*, $C_{30}H_{61}CN$, Krystalle aus Bzl., F. 75°. Nicht ganz rein erhalten. Liefert bei der Verseifung *Bienenwachsmelissinsäure.* Die freie Säure wurde auf diesem Wege nicht ganz rein erhalten. — $Pb(C_{31}H_{61}O_2)_2$, F. 114°. — *Carnaubawachsmelissinsäure*, $C_{30}H_{60}O_2$. Aus Carnaubawachsmelissylalkohol durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Natronkalk. Krystallinisches Pulver aus Bzl., F. 90°, l. in sd. A., Bzl., wl. in Ä. — $Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$, F. 118°. — *Bienenwachsmelissylalkohol*, $C_{31}H_{63}OH$. Aus Bienenwachs durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge, F. 85,5°. In Aussehen und Löslichkeit gleicht dieser Alkohol und seine folgenden Derivate dem Carnaubawachsmelissylalkohol. — *Essigsäureester*, $C_{33}H_{66}O_2$, F. 70°. — *Benzoesäureester*, $C_{38}H_{68}O_2$, F. 66°. — *Phthalsäureester*, $C_{70}H_{130}O_4$, F. 81,5°. — *Chloressigsäureester*, $C_{33}H_{65}O_2Cl$, F. 74°. — *Phenylurethan*, $C_{38}H_{69}O_2N$, F. 96°. — *Chlorid*, $C_{31}H_{63}Cl$, F. 65°. — *Bromid*, $C_{31}H_{63}Br$, F. 67°. — *Jodid*, $C_{31}H_{63}J$, F. 68°. — *Bienenwachsmelissinsäure*, $C_{31}H_{62}O_2$, F. 88,5°. — $Pb(C_{31}H_{61}O_2)_2$, F. 115°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 293—311. Nov. [15/6.] 1919. Würzburg, Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.) Posner.

J. J. **Woldendorp**, *Untersuchungen über Pasteurs Prinzip, betreffend den Zusammenhang zwischen molekularer und krystallographischer Dissymmetrie. IX. Über das Kalium-Chrommalonat und seine Spaltung in optische Antipoden.* (Vgl. Jaeger

und THOMAS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27.** 93; C. **1919.** I. 1003.) Nachdem JAEGER u. THOMAS das Kalium-Rhodiummalonat gespalten hatten, versuchte Vf., aber ohne Erfolg, das entsprechende Kobaltisalz zu spalten; denn dieses Salz wird selbst im Dunklen außerordentlich schnell zu dem Kobaltosalz reduziert. Dagegen gelang der Vers. beim Kalium-Chrommalonat. Allerdings macht sich auch hier schnelle Racemisation und sehr hohe Löslichkeit störend bemerklich. Zur Darst. des Racemsalzes wurde eine Lsg. von 15 g Kaliumbichromat in 35 g Malonsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei CO_2-Entw. unter Dunkelfärbung eintritt. Man neutralisiert mit K_2CO_3. Die bei langsamem Abdampfen entstehenden Krystalle enthalten drei Moleküle W.; sie sind triklin-pinakoidal wie das entsprechende Ferrisalz, mit dem sie aber ungeachtet verschiedener Analogien in den Winkeln nicht isomorph sind. Eine deutliche Spaltbarkeit zeigen die Krystalle nicht. Die Krystalle sind deutlich dichroitisch. Zur Aufspaltung wird das Racemsalz in Lsg. mit der berechneten Menge $BaCl_2$ in Ba-Salz umgesetzt, dem laut Analyse die Formel $Ba_3[Cr(C_3O_4H_2)_3]_2 + 9H_2O$ zukommt. Aus dem Ba-Salz wird durch H_2SO_4 die freie komplexe Chrommalonsäure in Freiheit gesetzt. Nach Zusatz von Strychnin krystallisiert ein saures Salz der Zus. $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H\{Cr(C_3O_4H_2)_3\} + 3H_2O$, das wahrscheinlich ein Derivat des linksdrehenden Chrommalonatsäureions ist. Für eine Reihe von Wellenlängen werden die spezifischen und molekularen Drehungen bestimmt. Die recht beträchtlichen Abweichungen zwischen den einzelnen Beobachtungsreihen werden der Autoracemisation zugeschrieben. Durch Zusammenrühren mit KJ und wenig W. im Mörser wurde das freie Kaliumchrommalonat gewonnen. Die entgegengesetzte Antipode war auf keine Weise zu erhalten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27.** 1212—18. 29/3. 1919. März. Groningen, Lab. für anorganische und physikalische Chemie der Reichsuniversität.) BYK.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen. IX. Photochemische Umwandlung isomerer Körper ineinander.* (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1918.** 1228; C. **1919.** I. 415.) Den von ihm gesuchten Fall kleinen Energieaufwandes bei photochemischen Vorgängen findet Vf. bei der Umwandlung von *Fumar-* in *Maleinsäure.* Allerdings scheint bei diesen beiden Säuren nicht die neben der Gleichheit der Verbrennungswärmen erforderliche Bedingung erfüllt, daß die primäre photochemische Wrkg. in dieser Umwandlung besteht. Die wss. Lss. beider Säuren wurden 10—40 Minuten lang der Bestrahlung durch die Wellenlängen 0,207, 0,253 und 0,282 unterworfen. Der Titer der Säuren ändert sich durch die Bestrahlung nicht merklich, d. h. das Licht bringt außer der Umwandlung eine merkliche Zers. nicht hervor. Die Analyse der Lsgg. wurde durch Messung des elektrischen Leitvermögens ausgeführt. Das der Photolyse zu unterwerfende Fl.-Volumen wählte Vf. nur zu 2,49 ccm, um in mäßiger Zeit hinreichende Änderungen des Leitvermögens zu erhalten. Für so kleine Fl.-Mengen erwies sich die Konstruktion eines besonderen Widerstandsgefäßes als erforderlich. Das den Elektrolyten enthaltende Rohr mußte aus Quarzglas angefertigt werden, da gewöhnliches Glas Alkali abgibt und damit das Leitvermögen verändert. Zur Kontrolle wurde das Leitvermögen der Säurelsgg. mit dem von KCl-Lsgg. verglichen. Das Leitvermögen der Gemische der Lsgg. der beiden Säuren läßt sich auch nach der Theorie der isohydrischen Lsgg. berechnen. Die Zersetzungszelle bestand ganz aus Quarz, nämlich aus einem U-förmigen Bügel aus Quarzglas, an welchem zwei 1 mm dicke Bergkrystallplatten mit Schrauben leicht angedrückt wurden. Als Rührer diente ein aus einem Quarzglasstab scharf U-förmig gebogener Bügel, den man durch einen Elektromotor in pendelnde Bewegung versetzte. Die Strahlungsmessungen wurden mit einem neuen Bolometer vorgenommen, da das alte nach siebenjährigem Gebrauch schadhaft geworden war, wie aus fortschreitenden

Widerstandsänderungen hervorging. Der Vers. ergibt die Notwendigkeit ausgiebigen Rührens. In den Fällen, in denen der absorbierte Bruchteil der auffallenden Strahlung 95—99% beträgt, kann auf den Absorptionskoeffizienten kein Schluß gezogen werden, da die durchgelassenen Beträge zum Teil von falscher Strahlung herrühren können. Für $\lambda = 0{,}282$ ist Maleinsäure durchlässiger als Fumarsäure, während $\lambda = 0{,}207$ von 0,0001-n. Lsgg. beider Säuren gleich stark absorbiert wird. Die spezifische photochemische Wrkg. ist für Fumarsäure größer als für Maleinsäure, so daß in dem bei fortgesetzter Bestrahlung sich einstellenden stationären Zustand die Maleinsäure bevorzugt ist. Der Einfluß der Konz. ist nicht groß, doch nimmt die spezifische photochemische Wrkg. mit wachsender Konz. bei Fumarsäure zu, bei Maleinsäure ab. Die beobachteten spezifisch-photochemischen Wrkgg. in der Größenordnung von $0{,}03—0{,}13 \cdot 10^{-5}$ zeigen, daß vom Standpunkte der Quantentheorie aus nur ein kleiner Bruchteil der absorbierten Molekeln photochemisch umgewandelt wird. Hierfür bildet sich Vf. die folgende Vorstellung des Vorganges. Durch Aufnahme eines Energiequantums werden die Bestandteile des Moleküls weit auseinander getrieben, u. damit ist die primäre Wrkg. der Strahlung beendigt. Es folgt ein von der Strahlung unabhängiger Vorgang, bei welchem die getrennten Teile wieder zusammengehen, wobei die meisten Molekeln wieder in die ursprüngliche Konfiguration zurückkehren, in noch höherem Maße bei der instabileren Maleinsäure als bei der stabileren Fumarsäure. Der Einfluß der Wellenlänge auf die photochemischen Wrkgg. erschöpft sich nich nicht in der Best. der Zahl der absorbierenden Molekeln. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 960—74. 4/12. 1919. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) Byk.

F. **Henrich** und **W. Schenck** †, *Über eine Apparatur zur elektrolytischen Zersetzung organischen Säuren bei niedriger Temperatur und mit geringen Flüssigkeitsmengen. — Die elektrolytische Zersetzung der Alkalisalze der Citraconsäure.* Der im Original abgebildete App. soll zur Elektrolyse möglichst kleiner Mengen konz. Lsgg. bei niedriger Temp. dienen. Die Zersetzungszelle stellt eine Weiterbildung der Anordnung von Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darst. chemischer Präparate, dar. Als Anode dient ein Pt-Drahtnetz (3 × 3 cm), als Kathode ein Ni-Drahtnetz (5 × 7 cm); beide können durch fließendes W. gekühlt werden. Zur Aufsammlung des Anodengases dient das von Henrich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4199; C. **1909**. I. 315, beschriebene Gasometer; die Versuchsanordnung gestattet es außerdem, jederzeit Gasproben zu entnehmen und zu untersuchen.

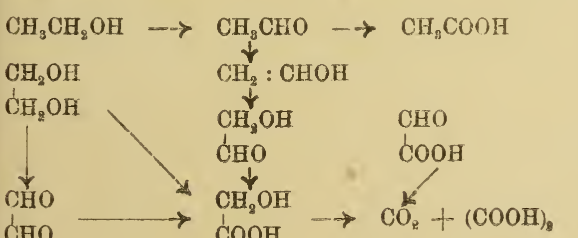
Eine Lsg. von *citraconsaurem Kalium*, aus Citraconsäureanhydrid und w. K_2CO_3-Lsg., wurde bei 5—6 Amp., 30 Volt und 40° der Elektrolyse unterworfen. Es entwickelten sich *Allylen*, CO_2, O_2 und wenig CO und H_2. Bei der Zers. der *Alkalisalze* der *Citraconsäure* unter gleichen Bedingungen zeigte sich, daß die Ausbeute an Allylen vom Li-Salz zum Rb-Salz zunahm. (Beim Ersatz von Rb durch Cs sank die Ausbeute, vielleicht weil das Cs-Salz nicht rein war.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2120—25. 13/12. [24/9.] 1919.) Ilberg.

F. Henrich und **A. Herzog**, *Über die elektrolytische Zersetzung der Glutaconsäure.* Nach den Analogien mit Citracon-, Mesacon- und Itaconsäure konnte die elektrolytische Zers. des glutaconsauren K in wss. Lsg. an der Anode außer CO_2 CH : CH·CH$_2$ (Ring) liefern, das die Verff. aber nicht auffanden. Sie erhielten vielmehr lediglich *Acrolein*, CO_2 und CO. Der Zerfall ist nicht auf das Schema von Crum Brown und Walker, nach denen Äthylen zu erwarten wäre, zurückzuführen, sondern als anodische Oxydation aufzufassen (vgl. Fichter, Krummenacher, Helv. chim. Acta **1**. 146; C. **1919**. I. 345). Möglicherweise tritt intermediär >CH·CH : CH$_2$ oder CH : CH·CH$_2$ (—O—) auf.

Apparatur zur Elektrolyse s. Henrich, Schenck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2122; vorsteh. Ref.). — Die Lsg. von 19,5 g *Glutaconsäure* in 25 ccm W. wird mit der von 28 g K_2CO_3 in 28 g W. vermischt und bei 25—40° elektrolysiert. Zwei 100 ccm-Proben des Anodengases enthielten 34,8, bezw. 40,4% CO_2 und 46,4, bezw. 40,0% O_2. Der Rest des Gases enthielt *Acetylen* und *Acrolein*, ferner CO. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2126—30. 13/12. [24/9.] 1919.) Ilberg.

William Lloyd Evans und **Homer Adkins**, *Über die Oxydation organischer Verbindungen mit alkalischem Permanganat.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1267; C. **1919**. III. 857.) Teil I. *Die Oxydation des Acetaldehyds. Acetaldehyd* wird mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu *Essigsäure*, *Oxalsäure* und CO_2 oxydiert. Der Logarithmus der gebildeten Menge $CH_3 \cdot COOH$ ist eine lineare Funktion des Logarithmus der Alkalikonz. innerhalb bestimmter Grenzen. Die B. der Essigsäure fällt mit steigender Alkalikonz. und steigender Temp. Diese Grenzen sind eine Funktion der Temp. Es gibt ein Minimum der Essigsäurebildung bei einer Alkalikonz., die eine Funktion der Temp. ist. Erhöhungen der Alkalimenge unterhalb dieser Konz. haben keinen Einfluß auf die B. der Essigsäure. Die bei einer konstanten Temp. aus Acetaldehyd gebildeten Mengen Oxalsäure und CO_2 sind ausgedrückt durch eine mathematische Funktion der KOH-Konzentration innerhalb bestimmter Grenzen. Das Verhältnis der gebildeten Oxalsäure zur CO_2 steigt mit steigender Temp. und steigt bei Erhöhung der Alkalikonz. Die Substanzmenge, die in Oxalsäure (oder CO_2) umgewandelt wird, verglichen mit der gesamten Menge, die in Oxalsäure und CO_2 umgewandelt wird, stellt eine einfache algebraische Funktion der Alkalikonz. dar. Die Wrkg. des Alkalis auf die Essigsäurebildung müßte bei Tempp. unter 0° aufhören.

Teil II. *Die Oxydation von Äthylenglykol, Glykolaldehyd, Glyoxal, Glykolsäure und Glyoxylsäure.* Die B. von Oxalsäure und CO_2 aus *Glykol* u. polymerem *Glyoxal* bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ ist eine lineare Funktion innerhalb bestimmter definierter Grenzen der KOH-Konz. Der Logarithmus der B. von Oxalsäure und CO_2 aus *Glykolaldehyd*, *Glyoxylsäure* und wahrscheinlich aus *Glykollsäure* ist innerhalb bestimmter Grenzen eine lineare Funktion des Logarithmus der KOH-Konz. Glykolaldehyd wird wahrscheinlich als Zwischenprod. bei der alkal. $KMnO_4$-Oxydation des Acetaldehyds gebildet. Wahrscheinlich verläuft die Rk. der Oxydation der beiden Alkohole, Aldehyde u. Säuren nach nebenstehend. Schema.



(Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1385—1414. September [20/6.] 1919. Columbus [Ohio]. Ohio State Univ. Chem. Lab.) Steinhorst.

Wilhelm Schneider und **Ottilie Stiehler**, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zuckerarten* (II.). (Vgl. Schneider, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1638; C. **1916**. II. 560; Schneider, Beuther, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2135; C. **1920**. I. 203.) Bei der Einw. von H_2S auf Traubenzucker in Pyridin entsteht bei Luftabschluß eine geschwefelte Zuckerverbindung, die mit ammoniak. Silberlsg. ein in A. unl. Silbersalz liefert. Dieses ist dem Silbersalz der Thioglucose sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es im Verhältnis zu seinem Silbergehalt mehr Schwefel enthält, als sich für die Formel $C_6H_{11}O_5 \cdot SAg$ berechnet. Zur Erklärung hierfür wurde angenommen, daß bei der eingangs erwähnten Rk. Dithioglucose, $C_6H_{11}O_4S \cdot SH$, neben Monothioglucose entsteht. Da bei der Umsetzung

zwischen Zucker u. Schwefelwasserstoff W. gebildet wird, so war zu erwarten, daß in der Pyridinlsg. ein Gleichgewicht zwischen unverändertem Traubenzucker u. mehr oder weniger geschwefelten Glucosemolekülen bestehen wird, dessen Natur von der Menge des zugeführten Schwefelwasserstoffs, bezw. von dessen Einwirkungsdauer und Konz. abhängig sein wird. Die Vff. haben den Einfluß der Dauer und der Konz. des Schwefelwasserstoffs bei der Umsetzung mit Traubenzucker, und anschließend mit einigen anderen Zuckern und Zuckerarten untersucht. Sättigt man eine Lösung von *d-Glucose* in Pyridin bei —10 bis —15° unter Luftausschluß mit Schwefelwasserstoff und überläßt diese Lsg. im geschlossenen Rohr bei Zimmertemp. sich selbst, so nimmt der Zucker in 3 Tagen 6,8% Schwefel, in 12 Tagen 12,3% und in 30 Tagen 21,8% auf. Unter gleichen Bedingungen werden von *d-Galaktose* in 3 Tagen 16,3% Schwefel, in 12 Tagen 20,6%, von *d-Mannose* in 3 Tagen 20,3%, in 12 Tagen 24%, von *d-Fructose* in 3 Tagen 13,7%, in 12 Tagen 21,1%, von krystallwasserhaltiger *l-Rhamnose* in 3 Tagen 16,8%, von wasserfreier Rhamnose in 3 Tagen 19,9%, von *l-Arabinose* in 3 Tagen 21,4%, von wasserfreier *Lactose* in 3 Tagen 1,29%, von wasserhaltiger *Maltose* in 3 Tagen 1,33%, von wasserfreier Maltose in 3 Tagen 0,29% u. von *Pentaacetylglucose* in 3 Tagen 0,99% aufgenommen. Hiernach reagieren alle untersuchten Monosaccharide mit Schwefelwasserstoff erheblich rascher als die d-Glucose. Bei sämtlichen Hexosemonosacchariden übersteigt die nach genügender Einwirkungsdauer gebundene Schwefelmenge ganz bedeutend die einem Atom entsprechende, d. h. es ist in ihnen nicht nur ein Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar, sondern in einem Teil der Zuckermoleküle mindestens auch noch ein zweites. Auffallend langsam reagieren die reduzierenden Disaccharide. Wichtig für die Auffassung der Natur des Reaktionsvorganges ist die Tatsache, daß Pyridinlsgg. von *α-Methylglucosid* und *Mannit* keinen Schwefel binden. Läßt man Schwefelwasserstoff auf gleich zusammengesetzte Pyridinlsgg. von Traubenzucker in gleichen Zeitintervallen bei gewöhnlicher Temp. und, zur Erhöhung der Konz. des Schwefelwasserstoffs, bei 0° einwirken, so beträgt der Schwefelgehalt der Lsg. im ersten Falle 3,4% und im zweiten 14,58%. Hiernach ist neben der Dauer der Einw. auch die Konz. des Schwefelwasserstoffs für den Reaktionsverlauf von großer Bedeutung. Die Zus. der aus den beiden letzten Versuchen gewonnenen Silbersalze zeigt keinen Unterschied; in beiden Fällen ist der Schwefelgehalt wieder etwas höher, als dem Silbergehalt entsprechen würde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2131—35. 13/12. [9/10.] 1919. Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

Emil Fischer, *Über Allyl β-glucosid.* Ausführliche Beschreibung der früher (E. Fischer und Strauss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2474; C. **1912**. II. 1653) kurz erwähnten Darst. des Allylglucosids aus Acetobromglucose und Allylalkohol, sowie einiger bromierter Derivate des Allylglucosids u. des Allylglucosidtetracetats. — *Allyylglucosidtetracetat*, $C_3H_5 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. 75 g Acetobromglucose und 225 g Allylalkohol werden bei 0° unter Schütteln portionenweise mit 50 g Ag_2CO_3 versetzt. Nach Aufhören der anfänglich lebhaften CO_2-Entw. wird noch 2 Stdn. bis zur vollständigen Abspaltung des Br geschüttelt. Man filtriert von den Ag-Salzen, destilliert im Vakuum den überschüssigen Allylalkohol ab und krystallisiert den Rückstand aus etwa 100 ccm h. A. um. Feine Nadeln. Ausbeute 45 g = 63%. $[\alpha]_D^{17} = \frac{-2,21° \cdot 1,9932}{2 \cdot 0,815 \cdot 0,1025} = -26,21°$. F. 89—90°, ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Eg., CH_3OH, Ä., Bzl. und w. A., wl. in h. W., swl. in h. PAe. Bei 1-stdg. Einw. von Ozon (langsames Durchleiten von O_2 mit 4% O_3) auf eine 5%ig. Lsg. des Allylglucosidtetracetats in Eg. entsteht das *Tetracetat des Glykolaldehydglucosids*, welches jedoch nur als Sirup isoliert werden konnte. Zur Isolierung wurde im Vakuum eingedampft, der zurückbleibende Sirup in Ä. gel., die äth. Lsg. mit wss.

K_2CO_3 ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Ä. zurückbleibende Sirup (1 g) färbt fuchsinschweflige Säure rot, reduziert FEHLINGsche Lsg. u. ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. und W., sll. — *Allylglucosid*, $C_3H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. 10 g Allylglucosidtetracetat werden mit 500 g W. und 45 g $(BaOH)_2$ bei Zimmertemp. bis zur Lsg. geschüttelt. Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, verdampft unter vermindertem Druck und extrahiert den Rückstand mit 50 ccm h. A. Der nach dem Verdampfen des A. verbleibende Sirup krystallisiert allmählich und wird aus h. Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 4,4 g:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-2{,}37 \cdot 2{,}1895}{1 \cdot 1{,}015 \cdot 0{,}1263} = -40{,}48^0.$$

Beginnt bei 98° zu sintern und schm. bei 102—103°. Das Glucosid ist etwas hygroskopisch, ll. in W., Methyl- und Äthylalkohol, sowie in h. Aceton, wl. in h. Essigäther, Ä. und Bzl. FEHLINGsche Lsg. wird nicht reduziert. Br wird in wss. Lsg. sofort addiert. Emulsin bewirkt bei 36° innerhalb 24 Stdn. vollständige Hydrolyse, vgl. hierzu BOURQUELOT u. BRIEDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 439; C. **1912**. II. 1458). — *Dibromid des Allylglucosidtetracetats*, $C_3H_5Br_2O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Man fügt 5 g Br zu einer 0° gekühlten Lsg. von 10 g Allylglucosidtetracetat in 30 ccm Chlf. Nach Abdampfen des Chlf. wird der Rückstand mit PAe. verrieben und aus viel h. Lg. oder wenig A. umkrystallisiert. Ausbeute 12,5 g:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-1{,}07^0 \cdot 2{,}8829}{2 \cdot 0{,}8239 \cdot 0{,}1768} = -10{,}59^0.$$

Farblose, makroskopische, meist sechsseitige Prismen. F. 91—93°, ll. in Aceton, Essigester, Chlf., CH_3OH, Eg., Pyridin, w. Ä., Bzl., A., wl. in h. CCl_4, swl. in h. PAe. und h. W. — *Bromallyl-β-glucosid*, $C_3H_4Br \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. 10 g Dibromid werden mit 300 ccm W. u. 30 g $Ba(OH)_2$ bis zur Lsg. geschüttelt, nach 1—2 tägigem Stehen wird das überschüssige Ba mit CO_2 entfernt. Das Filtrat wird im Vakuum verdampft. Man extrahiert das Glucosid aus dem Rückstand mit Essigester, aus welchem es beim Einengen krystallisiert. Farblose, gut ausgebildete Prismen. Ausbeute 4,3 g. $[\alpha]_D^{17} = \frac{-2{,}62 \cdot 2{,}3142}{1 \cdot 1{,}0204 \cdot 0{,}1195} = -49{,}72^0$. F. 127—128°, ll. in W., CH_3OH, A., h. Aceton, Essigester u. Eg., wl. in A., swl. in Chlf., Bzl. u. PAe. FEHLINGsche Lsg. wird beim Erhitzen nicht reduziert. Emulsin spaltet es leicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 3—9. 5/10. [14/7.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

Hans Murschhauser, *Über die Einwirkung von Carbonaten der alkalischen Erden auf Traubenzucker. II. Traubenzucker und reinstes Calciumcarbonat.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **97**. 97; C. **1919**. III. 988.) Während früher ein Präparat von $CaCO_3$ nach dem Arzneibuch benutzt worden war, wurden nun die Versuche mit einem Präparat „pro analys." von KAHLBAUM wiederholt. Die Ergebnisse waren qualitativ mit den früheren übereinstimmend, quantitativ aber etwas geringer, besonders bei den Verss. mit wss. Auszügen. Die Analyse zeigte, daß das Arzneibuchpräparat größeren Gehalt an $CaH_2(CO_3)_2$ hatte. Von einem gewissen Einfluß auf die Menge der umgewandelten Dextrose sind auch die Alkalimengen, die aus dem Glase beim Kochen aufgenommen werden können. — Daß bei der Umwandlung tatsächlich *Lävulose* entsteht, wurde durch den positiven Ausfall der SELIWANOFFschen Rk. und nach Abtrennung der Dextrose in Form des Methylphenylhydrazons durch Identifizierung des Fructosemethylphenylosazons erwiesen. (Biochem. Ztschr. **99**. 190—203. 27/11. [14/8.] 1919. Düsseldorf, Akad. Kinderklinik.) SPIEGEL.

Wilhelm Schneider und **Annemarie Beuther**, *Schwefelhaltige Disaccharide aus Galaktose.* (Vgl. SCHNEIDER, STIEHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2131; C. **1920**. I. 201.) I. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf d-Galaktose. Behandelt man in der früher für die Glucose angegebenen Weise d-Galaktose in

Pyridin unter Luftausschluß mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich eine krystallinische Verb. aus, die aber bei der Aufarbeitung wieder in Lsg. geht. Man erhält als Endprod. einen Sirup mit einem Schwefelgehalt von 16,48%. Das hieraus gewonnene Silbersalz besitzt ganz analoge Eigenschaften, wie das amorphe Silbersalz der geschwefelten Glucose und läßt sich ebensowenig wie dieses durch Umlösen reinigen. Nach der Analyse scheint die Silberverb. einer geschwefelten Galaktose vorzuliegen, die einen konstanten Überschuß an Schwefel enthält. Bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen gelingt es, die oben erwähnte krystallinische Verb. in ziemlich geringer Menge zu isolieren. Diese hat die Zus. $C_{12}H_{26}O_{10}S_3 + 3C_5H_5N$, enthält also Krystallpyridin, das sehr leicht abgegeben wird. Die so erhältliche, sehr zersetzliche Verb. $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$ entsteht durch Einw. von 3 Mol. Schwefelwasserstoff auf 2 Mol. Galaktose und ist als *Trithiodi-d-galactose*, $\{CH_2(OH)\cdot[CH\cdot OH]_4\cdot CH(SH)\}_2S$ aufzufassen. Eine Bestätigung dieser Formel wird durch die Überführung in ein Dodekaacetat erbracht, dessen Formel durch Analyse und Molukulargewichtsbest. sichergestellt wird. Das optische Drehungsvermögen der Trithiodigalaktose läßt sich infolge seiner geringen Beständigkeit nicht mit Sicherheit ermitteln, scheint aber negativ zu sein. Aus der Pyridinmutterlauge der Trithiodigalaktose werden durch fraktionierte Fällung mit Ä. Prodd. erhalten, die sich von jener in ihrer elementaren Zus. nicht merklich unterscheiden, aber einen höheren F. besitzen und in Lsg. und gegen ammoniakalische Silberlsg. wesentlich beständiger sind. Das beständigste (F. 183°) von ihnen kann vielleicht als ein Isomeres, möglicherweise aber auch als ein disulfidartiges Oxydationsprod. der obigen Trithiodigalaktose aufgefaßt werden. In der B. des Trithiodisaccharids, bezw. der mit ihm isomeren Verbb. ist die Ursache des beobachteten zu hohen Schwefelgehaltes der geschwefelten Zucker, bezw. ihrer Silbersalze zu suchen. Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Zucker entstehen nicht Monothio- und Dithiozucker nebeneinander; wahrscheinlich wird als primäres Prod. nur der erstere gebildet. Bei der Aufarbeitung der ursprünglichen Lsg. wird das in ihr enthaltene Trithiodisaccharid zersetzt, so daß die aus dem sirupösen Reaktionsprod. dargestellte Silberverb. ein Gemisch von Salzen des Monothiozuckers, eines Trithiodisaccharids und anderer schwefelhaltiger Prodd. darstellt. — *Trithiodi-d-galaktose*, $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$. Aus d-Galaktose in Pyridin mittels Schwefelwasserstoffs unter Kühlung durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz. Scheidet sich aus der Reaktionslsg. in farblosen Nadeln mit 3 Mol. Krystallpyridin aus, das an der Luft schnell entweicht. Die pyridinfreie Verb. ist an der Luft beständig, riecht nur schwach nach Schwefelwasserstoff, schm. unregelmäßig zwischen 139 und 142°, löst sich wenig in k. W., leicht in w. unter B. von Galaktose und H_2S. Zl. in Pyridin, ll. in ammoniak- oder pyridinhaltigem W. Kann aus keiner ihrer Lsgg. krystallinisch abgeschieden werden. Das Drehungsvermögen ist in pyridinhaltigem W. anfangs negativ ($[\alpha]_D^{20} = -0,12°$ im 2-dcm-Rohr), wird beim Stehen positiv und erreicht schließlich infolge vollständiger Hydrolyse den Wert der d Galaktose. Das gleiche Verhalten zeigt die Verb. in wss. Lsg., in welcher die Anfangsdrehung positiv ist. In verdd. Säuren und Alkalien ist die Verb. sll. Wird von w. Alkalien teilweise verharzt. Die pyridinhaltige wss. Lsg. gibt mit Silbernitratlsg. einen Nd. von Ag_2S. Mit ammoniakalischer Silberlsg. und A. entsteht ein durch Ag_2S dunkel gefärbtes Silbersalz. — *Dodekaacetyltrithiodi-d-galaktose*, $C_6H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_5(S\cdot CO\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_6H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_5(S\cdot CO\cdot CH_3)$. Aus Trithiodigalaktose und Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 0°. Blättchen aus absol. A.; F. 157°; unl. in W.; wl. in A.; ll. in Bzl., Ä., Chlf. $[\alpha]_D^{20} = +24,8°$ (0,5030 g Substanz, in Acetylentetrachlorid gelöst zu 20 ccm). — *Verb.* $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$. Aus den Mutterlaugen der Trithiogalaktose durch fraktionierte Fällung mit Ä. Pyridinhaltige Nadeln; F. 183—184°; in w. W. weniger l. als die Trithiodigalaktose. Läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren. Scheidet in pyridin-

haltigem W. mit $AgNO_3$ erst beim Erwärmen Ag_2S ab. — II. Synthese von schwefel-, bezw. selenhaltigen Disacchariden aus Acetobromgalaktose. (Vgl. SCHNEIDER, WREDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 795; C. **1917**. II. 155.) *Octaacetylthiodi-d-galaktoss*, $[C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4]_2S$. Aus Acetobrom-d-galaktose und Kaliumsulfid in absol. alkoh. Lsg. Nadeln aus A.; F. 200°; $[\alpha]_D^{19} = -5,72°$ (0,8214 g Substanz, mit Acetylentetrachlorid zu 20 ccm gelöst). — *Thiodi-d-galaktose*, $[CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)CH]_2S$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). Aus dem Octacetat durch methylalkoh. Ammoniak. Nadeln aus W.; F. 230°; ist in W. weniger l. als die früher beschriebene Thioisotrehalose. $[\alpha]_D^{20} = -41,86°$ (0,5016 g Substanz, gelöst in W. zu 10 ccm). Gleicht dieser in chemischer Beziehung. Gibt mit $HgCl_2$ die Verbindung $2HgS,HgCl_2$. Liefert mit Kaliumäthylat oder alkoh. KOH ölige salzartige Verbb. — *Octacetylselenodi-galaktose*, $[C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4]_2Se$. Aus Acetobromgalaktose und Kaliumselenid in absol. A. Nadeln aus absol. A.; F. 202°; $[\alpha]_D^{19} = -13,4°$ (0,5212 g Substanz, gelöst mit Acetylentetrachlorid zu 10 ccm). — *Selenodi-d-galaktose*, $C_{12}H_{22}O_{10}Se$. Aus dem Octacetat durch methylalkoh. Ammoniak. Nadeln aus W. + A.; F. 228°; $[\alpha]_D^{19} = -36,6°$ (0,5247 g Substanz, gel. in W. zu 10 ccm); gleicht in seinen Eigenschaften der Thiodigalaktose und der Selenoisotrehalose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2135—49. 13/12. [9/10.] 1919. Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Fritz Wrede, *Synthese eines schwefelhaltigen Tetrasaccharides.* Analog, wie die Synthese eines kryst. Disaccharides aus β-Acetobromglucose u. K_2S (SCHNEIDER und WREDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 793; C. **1917**. II. 155) gelang die Synthese eines Tetrasaccharides bei der Einw. von K_2S auf Acetobromcellose. Es bildete sich zunächst das schön krystallisierende Tetradecaacetylthiotetrasaccharid, nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_7O_5(CH_3CO)_4 \cdot C_6H_7O_5(CH_3CO)_3Br + K_2S =$$
$$[C_6H_7O_5(CH_3CO)_4 \cdot C_6H_7O_5(CH_3CO)_3]_2S + 2\,KBr\,.$$

Aus diesem entsteht mit methylalkoh. NH_3 unter Abspaltung der Acetylgruppen das nicht krystallisierende Thiotetrasaccharid selbst. — *Tetradecaacetat des Dicellosylsulfids*, $C_{52}H_{70}O_{34}S$ (Mol.-Gew. 1271). Man löst 0,8 g metallisches K in 50 ccm 98%ig. A., sättigt die eine Hälfte der Lsg. mit trockenem H_2S, vermischt die beiden Hälften, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 14 g fein gepulverter Acetobromcellose, hergestellt nach MAQUENNE und GOODWIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 854; C. **1904**. II. 644). Das beim Abkühlen in feinen Nadeln kryst. Kondensationsprod. wird mit A. und W. gewaschen und aus h. A. umkryst. Ausbeute 5 g, F. 262° (unkorr.). Ll. in Chlf. und warmem Essigester, wl. in Bzl. und in h. A., swl. in k. A. und W. Durch Kochen mit Säuren erfolgt keine merkliche Veränderung. Beim Kochen mit Laugen bildet sich langsam H_2S. Die Mol.-Gew.-Best. wurde in Nitrobenzol ausgeführt $[\alpha]_D^{18}$ (0,2873 g in Chlf. zu 5 ccm gel., $l = 2$ dm, $\alpha = -4,18°$) $= -36,38°$. — *Dicellosylsulfid*, $C_{24}H_{42}O_{20}S$ (Mol.-Gew. 682). 2 g des Acetylderivates werden in 20 ccm absol. CH_3OH bei 0° mit NH_3 ges. Nach völliger Lsg. (6 Stdn.) wartet man noch 2 Stdn., verdampft im Vakuum und nimmt den Rückstand in h. 90%ig. A. auf. Beim Abkühlen fällt das Tetrasaccharid als weißes Pulver aus, vollständige Abscheidung auf Zusatz von Ä. Amorphes Pulver aus A., nicht hygroskopisch, ll. in W., zl. in w. 90%ig. A., kaum l. in absol. A., sintert bei ca. 80° und schäumt bei ca. 100° auf, schmeckt süß. FEHLINGsche Lsg. wird beim Kochen nicht reduziert, wohl aber, wenn vorher kurze Zeit mit HCl erwärmt wird. Eine B. von CuS tritt in letzterem Fall nicht ein, die Hydrolyse erfolgt also nur an der O-Bindung des Tetrasaccharides. Bei langsamem Kochen mit alkalischer Pb-Lsg. bildet sich PbS. $[\alpha]_D^{16}$ (0,1138 g zu 5 ccm in W., $l = 2$ dm, $\alpha = -2,20°$) $= -48,33°$. Erhitzt man das Tetra-

saccharid mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, so gewinnt man ein Acetylierungsprod., das, aus A. kryst., mit dem oben beschriebenen Tetradecaacetat übereinstimmt. Versetzt man eine h. alkoh. Lsg. des Tetradecaacetats mit wss. alkoh. KOH im Überschuß, so fällt das K-Salz des Dicellosylsulfids, $C_{24}H_{40}O_{20}SK_2 + 4H_2O$ (Mol.-Gew. 830). Amorphes Pulver, F. zwischen 170 und 180°. Verliert bei 100° im Vakuum ca. 4 Mol. H_2O. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 115—19. 1/11. [3/9.] 1919. Tübingen, Physiol.-Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Wohlgemuth, *Über den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd. Schlußwort an Frl. G. Woker.* Obwohl die Einwände WOKERs (Biochem. Ztschr. **99**. 307; C. **1920**. I. 227) gegen die früheren Verss. des Vfs. auf unerwiesenen Annahmen beruhen, berichtet dieser über drei neue Verss., bei denen die vermeintlichen Fehlerquellen vermieden waren. Auch hier ergab sich Wiedergewinnung der Stärke nach der Behandlung mit Formaldehyd in unveränderter Menge, dabei auch von unverändertem Drehungsvermögen. (Biochem. Ztschr. **99**. 316—19. 27/11. [29/9.] 1919. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus, Chem. Abt.) SPIEGEL.

R. Fosse, *Bildung der Cyansäure durch Oxydation der organischen Substanzen. Ihre Identifizierung auf Grund quantitativer Bestimmung.* Die vermutete B. von *Cyansäure* als Zwischenprod. bei der Entstehung von Harnstoff bei der Oxydation von Glucose usw. mit $KMnO_4$ in Ggw. von NH_3 (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1164; C. **1919**. III. 602) wird endgültig durch Isolierung und Analyse ihres *Ag-Salzes* erwiesen. Man gewinnt es nach fast völliger Neutralisierung der erhaltenen Lsg. mit HNO_3 durch Zusatz von $AgNO_3$ zunächst als flockigen Nd., aus dem es sich durch sd. W. herauslösen läßt und dann beim Erkalten des Filtrats in kleinen, weißen, schillernden Krystallen sich ausscheidet. (C. r. soc. de biologie **82**. 1062—64. 18/10.* 1919.) SPIEGEL.

Erik Söderbäck, *Studien über das freie Rhodan.* Nach einem geschichtlichen Überblick über die bisherigen Verss. zur Darst. des freien Rhodans zeigt Vf., daß man bei der Einw. von Jod auf Silberrhodanid oder auf Quecksilberrhodanid in organischen Fll. Lsgg. erhält, die freies *Rhodan* enthalten. Die Rk. verlief in keinem der untersuchten Lösungsmittel vollständig, sondern es traten Gleichgewichte ein. In gleicher Weise kann man aus Brom u. Rhodaniden Rhodanlsgg. erhalten, doch verläuft der Vorgang hier anscheinend quantitativ. Die Lsgg. des Rhodans in organischen Lösungsmitteln sind nicht beständig, sondern scheiden beim Aufbewahren gelbe bis gelbrote amorphe Körper ab. Diese amorphen Prodd. sind kaum reine chemische Verbb.; sie dürften ihrer Hauptmenge nach aus einem oder mehreren Polyrhodanen $(SCN)_x$ bestehen. Diese gehen mit starker Cyankaliumlsg. bei Zimmertemp. allmählich in rein schwarze, ebenfalls amorphe Substanzen über, deren Zus. der Formel $(CN)_2SOH$ am nächsten kommt. Schließlich gelang die Darst. von krystallisiertem *Rhodan*, SCN, durch Abkühlen einer mit Hilfe von Brom hergestellten 2-n. Lsg. von Rhodan in Schwefelkohlenstoff auf —70°. Hellgelbe, fast weiße Krystalle, F. ca. —2 bis —3°. Haltbar unterhalb des F. Bei Zimmertemp. schnelle Dunkelfärbung, dann Zers. unter starker Erhitzung, B. eines gelben Rauches und einer amorphen ziegelroten Verb., ll. in A. u. Ä., zll. in CS_2 und CCl_4. Freies Rodan färbt Kupferhodanür sofort schwarz u. liefert mit Eisenpulver unter starker Wärmeentw. Eisenrhodanid.

Für die Unters. der chemischen Rkk. des freien Rhodans wurden Lsgg. benutzt, die aus Bleirhodanid, Ä. und Brom oder ebenso mit CS_2 oder CCl_4 erhalten waren. Rhodan betätigt sich wenigstens ebenso stark elektronegativ wie Jod. Rk. mit freien Metallen (außer Quecksilber) erfolgt wegen der Unlöslichkeit der Rhodanide gewöhnlich erst nach Zusatz von A. Auf diese Weise wurden folgende *Rhodanide* erhalten: $Zn(SCN)_2$, nicht rein erhalten. — $Cd(SCN)_2$, nicht ganz rein erhalten. — $Hg_2(SCN)_2$, gelblichweißes Pulver. Mercurirhodanid entsteht nicht. —

$Al(SCN)_3, 2(C_2H_5)_2O$, farblose, sehr hygroskopische Tafeln, ll. in W. — $Sn(SCN)_4$, $2(C_2H_5)_2O$, gelbe, anscheinend prismatische Krystalle. Raucht an der Luft u. riecht stechend nach Rhodanwasserstoff. Geht an der Luft in einen Sirup und dann in ein gelbes Harz über, im Vakuum in eine hellbraune, amorphe M., die begierig Ä. aufnimmt. — $As(SCN)_3$, farblose Krystalle. Empfindlich gegen Feuchtigkeit. Enthält wahrscheinlich noch etwas Arsentrioxyd oder Oxyrhodanid. Zers. sich beim Aufbewahren auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit. — Antimonrhodanid konnte nur in Lsg. erhalten werden. — $Fe(SCN)_3$, dunkelviolettes, krystallinisches Pulver. Riecht stechend. Sehr hygroskopisch. Zerfließt an der Luft, l. in W. und A. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Manganorhodanid. Konnte nicht rein erhalten werden. Bräunlicher Sirup. — Nickelrhodanid, nicht rein erhalten. Schokoladenbraune M. Teilweise mit grüner Farbe in W. l. — $Co(SCN)_2$. Alkoholverb. Dunkelblaue, krystallinische M. Verliert beim Erhitzen den A. und geht in eine gelbbraune M. über, die sich mit A. wieder blau färbt. — Silberrhodanid, grauweißer Nd. — Goldrhodanid. Aus Gold und fl. Rhodan entsteht anscheinend ein Gemisch von Auri- und Aurorhodanid. Aurirhodanid, braunrot l. in Ä. Aurorhodanid, unl. in Ä. Graugrünes Pulver, l. in Rhodankaliumlsg.

Freies *Rhodan* liefert in äth. Lsg. mit Quecksilberphenyl *Phenylthiocyanid*, C_6H_5SCN (farblose Fl., Kp. 232—233°) und *Phenylmercurirhodanid*, $C_6H_5 \cdot Hg \cdot SCN$. Farblose Tafeln aus A. oder Bzl., F. 231—232,5°. Färbt sich beim Aufbewahren blaßgelb. Entsteht auch aus Phenylmercurijodid und freiem Rhodan in CS_2. Mit Zinkäthyl liefert freies Rhodan in Ä Zinkrhodanid und *Äthylthiocyanid*, C_2H_5SCN. Farblose Fl., Kp. 143—144°. Bei der Einw. von Rhodan auf Ammoniak oder auf aliphatische Amine konnten keine wohlcharakterisierten Verbb. isoliert werden. Mit Anilin liefert freies Rhodan in Ä. *p-Thiocyananilin* (*Rhodananilin*), $NCS \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Farb- und geruchlose Nadeln aus W., F. 57—57,5°, sll. in A., wl. in W. Liefert mit Salzsäure und Zinkstaub *Mercaptoanilin*. Wurde nicht in freier Form isoliert — Chlorzinkdoppelsalz des Hydrochlorids. Farblose Nadeln, zwl. in W., ll. in Salzsäure. — *p-Aminophenyldisulfid*, $(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot)_2$. Aus vorstehendem Chlorzinkdoppelsalz in alkal. Lsg. infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff. Hellgelbe, geruchlose Nadeln aus verd. A, F. 74—76°. — *p-Rhodandimethylanilin*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SCN$. Aus Dimethylanilin und freiem Rhodan in Ä. Farb- und geruchlose Krystalle aus A., F. 73—74°, zwl. in A. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Salzsäure *p-Mercaptodimethylanilin*, das nur in alkoh. Lsg. dargestellt wurde. Diese alkoh. Lsg. liefert beim Durchleiten von Luft *p-Dithiodimethylanilin*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot]_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 117—118°. — *Dirhodandiphenylamin*, $(NCS \cdot C_6H_4 \cdot)_2NH$. Aus Diphenylamin u. Rhodan in Ä. Hellgrünlichgelbe Nadeln aus A., F. 120°. — *Dirhodantriphenylamin*, $(NCS \cdot C_6H_4)_2N \cdot C_6H_5$. Analog aus Triphenylamin. Nadeln aus A. oder Methylalkohol, F. 115—116°. — *Rhodanphenol*, $NCS \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus Phenol und freiem Rhodan in Schwefelkohlenstoff. Farb- u. geruchlose Tafeln von rhombischem Habitus aus W., F. 53—54°. Entsteht auch aus dem oben beschriebenen Rhodananilin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure p-Oxythiophenol.

Vf. zeigt, daß die Einw. von Jod auf Silberrhodanid oder auf Quecksilberrhodanid umkehrbare Rkk. sind, deren Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln annähernd bestimmt wird. Bei der Einw. von freiem Rhodan auf Jodcadmium ist die erzeugte Jodmenge immer geringer als die von Brom direkt freigemachte, so daß die Rk. für die quantitative Rhodanbest. nicht recht brauchbar ist, doch scheint die Rk. in wss. u. alkoh. Lsg. praktisch irreversibel zu sein. Durch freies Rhodan konnten ferner verschiedene Rhodanüre in *Rhodanide* übergeführt werden. Quecksilberrhodanid, $Hg(SCN)_2$. Aus Rhodanür und Rhodan in CS_2. Weiße Schuppen. Zinnrhodanür, $Sn(SCN)_2$. Aus Stannosulfat und Blei-

rhodanid. Weiße Krystalle, zwl. in k. W., l. in A. und Salzsäure. An der Luft beständig. Liefert mit freiem Rhodan in CS_2 + Ä. das Ätherat des Zinnrhodanids, $Sn(SCN)_4, 2(C_2H_5)_2O$. Farblose Krystalle. Färbt sich allmählich gelb. — Kupferrhodanid, $Cu(SCN)_2$. Aus Kupferrhodanür und Rhodan. Schwarzer Nd. Mit W. reagiert freies *Rhodan* wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$6SCN + 4H_2O = 5HSCN + H_2SO_4 + HCN,$$

indem primär, wahrscheinlich entsprechend der Halogennatur des freien Rhodans eine Wasserspaltung im Sinne der Gleichung:

$$(SCN)_2 + H_2O = HSCN + HO \cdot SCN$$

stattfindet. Bei der Einw. von Rhodan auf Quecksilbercyanid entsteht das schon lange bekannte *Cyansulfid* (*Rhodancyan*), NCSCN. Sehr flüchtige, farblose Krystalle. Sublimiert in rhombischen Blättern, F. 62°. Riecht ähnlich dem Jodcyan. Greift die Küpen stark an. Zers. sich beim Aufbewahren. — *Nitrosylrhodanid*, NO·SCN, entsteht offenbar bei der Einw. von salpetriger Säure auf Rhodanide oder aus Nitrosylchlorid und Rhodansilber oder durch direkte Addition von Stickoxyd und freiem Rhodan. Sehr unbeständige dunkelrote Verb., die noch nicht isoliert werden konnte. Dissoziiert schon unter —2° sehr leicht. Liefert mit Alkali sofort Rhodanid und Nitrit.

Nach dem Verhalten des Rhodans gegen Halogen muß dasselbe Nitrilstruktur —S—C≡N besitzen. In Lsg. besteht sehr wahrscheinlich Dirhodan oder Cyandisulfid N≡C—S—S—C≡N. Freies Rhodan addiert Chlorwasserstoff zu „Rhodanhydrochloriden", und zwar entsteht in CS_2, CCl_4, Chlf. und Bzl. nur die *Verb.* $(SCN)_2, 2HCl$, während in Ä. neben dieser Verb. noch eine *Verb.* $(SCN)_2HCl$ entsteht. — *Verb.* $(SCN)_2, 2HCl$ (*Rhodandihydrochlorid, Dichlorimidodithioazolidin*) (I.). Aus freiem Rhodan u. HCl in absol. Ä. Weißer, krystallinischer Nd., swl. in Ä., Bzl., Chlf. und anderen organischen Lösungsmitteln. Wird von W. zers. In trockner Atmosphäre unbegrenzt haltbar. Färbt sich über 100° allmählich gelb bis braun, ohne zu schm. Liefert mit W. eine *Verb.* $(SCN)_2H_2O$ (*Rhodanhydrat, Carbimidodithioazolidin* (II.). Hellgelbe Blätter oder Nadeln von rhombischem Habitus aus

I. II. III. IV.

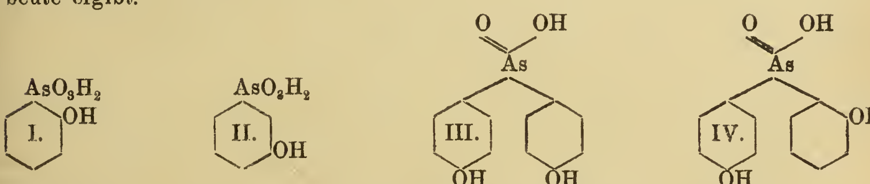


W., unl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in h. W. Zers. sich beim Erhitzen ohne zu schm. — Mit Anilin in Bzl. liefert die Verb. $(SCN)_2, 2HCl$ das Hydrochlorid des *Thiurets* (III). — Hydrochlorid, $(SCN)_2NH_2C_6H_5, HCl$. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 214° unter Zers. — $(SCN)_2NH_2C_6H_5, HCl + 3H_2O$. Blaßgelbe Schuppen aus verd. Salzsäure. — Hydrojodid, $(SCN)_2NH_2C_6H_5, HJ + C_2H_5OH$. Hellgelbe Prismen aus A., F. 104° unter Zers. — *Verb.* $(SCN)_2HCl$ (*Rhodanmonohydrochlorid, Chlorimidodithioazol?*) (IV.?). Aus freiem Rhodan und HCl in absol. Ä. Blaßgelbe Prismen oder Tafeln von rhombischem Habitus aus Ä., F. 69—70°, ll. in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln. Indifferent gegen W. — *Cyanamidothiokohlensäure*, N : C·N : C(OH)(SH). Das Kaliumsalz entsteht aus Rhodanhydrat (Carbimidodithioazolidin) mit Kalilauge unter Kühlung. — $K_2C_2ON_2S$. Farblose Krystalle. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ schwarzbraune Färbung und löst, namentlich in der Hitze erheblicher Mengen Schwefel. (LIEBIGs Ann. **419**. 217—322. 9/12. [26/2.] 1919. Upsala, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Elbs und **H. Volk**, *Jodierung aromatischer Amine mittels Jod und Persulfat.* Die Vff. haben die früheren Vsrss. über Jodierung durch gleichzeitige Einw. von Jod und Persulfat (ELBS, JAROSLAWZEW, Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 92; C. **1913**. II. 494) jetzt fortgesetzt. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß sich das Verf. für aromatische Amine und ihre Abkömmlinge wenig eignet und nur ausnahms-

weise, z. B. für die Jodierung von *p-Toluidin*, *o-* und *p-Nitranilin* als bequemes Darstellungsverf. sich empfiehlt. — *Anilin* liefert in starker Salzsäure mit Jod und Natriumpersulfat wenig *2,4-Dijodanilin* und *p-Jodanilin*. — *Jod-p-toluidin*, $C_6H_3(NH_2)^1(J)^2(CH_3)^4$, entsteht in guter Ausbeute aus p-Toluidin in analoger Weise, farblose Nadeln. — *Saures Oxalat*, $CH_3 \cdot C_6H_3(J)(NH_2)C_2H_2O_4$, farblose Prismen aus Ä., F. 119° unter Zers. Acetanilid liefert in Eg. mit Jod und Persulfat kleine Mengen von *p-Jodacetanilid* und *m-Dijodchinon*, $C_6H_2N_2(J_2)^{2,6}$. — *p-Nitro-o-jodanilin*, $C_6H_3(NH_2)^1(J)^2(NO_2)^4$, entsteht in guter Ausbeute aus p-Nitranilin in starker Salzsäure mit Jod u. Persulfat, Krystalle aus W. oder verd. Eg., F. 105°. — *p-Nitro-o-jodacetanilid*, $C_6H_3(NHCO \cdot CH_3)^1(J)^2(NO_2)^4$, weiße Nadeln mit W. oder verd. Eg., F. 128—130°. — *Dijod-o-nitranilin*, $C_6H_2(NH_2)^1(NO_2)^2(J_2)^{4,6(?)}$, entsteht glatt in analoger Weise aus o-Nitranilin. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 152°. — *Jodsulfanilsäure*, $C_6H_3(NH_2)^1(J)^2(SO_3H)^4$. In analoger Weise aus Sulfanilsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 269—75. Nov. [20/3.] 1919. Gießen, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

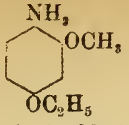
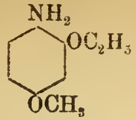
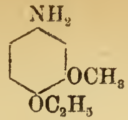
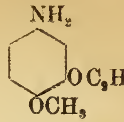
Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Die isomeren Oxyphenylarsinsäuren und die direkte Arsenierung des Phenols.* Die Einw. der Arsensäure auf *Phenol* verläuft in ziemlich komplizierter Weise, neben *p-Oxyphenylarsinsäure* werden mehrere andere Prodd. gebildet. Die bisher unbekannten *o-* und *m-Oxyphenylarsinsäuren* (I. und II.) sind durch Diazotierung der o- und m-Arsanilsäure hergestellt. Die ortho-Säure ist die am wenigsten l. Säure und kann leicht aus W. erhalten werden. Die Löslichkeiten der m- und p-Säure unterscheiden sich wenig. Aus den Mutterlaugen der ortho-Säure ist *p,p'-Dioxydiphenylarsinsäure* (III.) isoliert, neben einer Säure, die wahrscheinlich *o,p'-Dioxydiphenylarsinsäure* (IV.) darstellt. Die Arbeit von CONANT (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 431; C. **1919**. III. 327), die sich ebenfalls mit der Arsenierung des Phenols befaßt, haben Vff. erst während ihrer Unterss. kennen gelernt. Zur Herst. der p-Oxyphenylarsinsäure eignet sich die direkte Arsenierung des Phenols am besten, da die Methode die größte Ausbeute ergibt.



Experimenteller Teil. *o-Oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_7O_4As$ = I. 11 g o-Arsanilsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1583; C. **1919**. I. 619) werden in 100 ccm n. HCl gel. und in der Kälte mit 50 ccm n. $NaNO_2$-Lsg. diazotiert. Nach 1-stdg. Stehen bei Zimmertemp. wird gelinde erwärmt. Das mit Tierkohle entfärbte Gemisch wird mit 50 ccm n. NaOH behandelt. Die Säure wird beim Eindampfen in Form langer, dicker Nadeln erhalten. Aus h. W., in welchem es ll. ist, Rosetten kleiner, farbloser Nadeln. In k. W. wl. Mit $FeCl_3$ weinrote Lsgg. Die m- und p-Säure geben keine Farbrk. mit $FeCl_3$. Schnell auf 185° erhitzt, tritt Schmelzen ein, bis 196° ist keine völlige Schmelze erhalten. L. in A. und Methylalkohol, wl. in h. Aceton und Chlf. In k. Eg. wl., ll. in h. Eg. Die alkal. Lsg. ergibt mit diazotierter Sulfanilsäure eine leuchtend orangenfarbene Lsg. — *Na-Salz*, $C_6H_6O_4AsNa \cdot 4H_2O$. Aus 50%ig. A. glänzende, hexagonale Plättchen. Ll. in W. — *m-Oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_7O_4As$ = II. 11 g m-Arsanilsäure werden in 100 ccm 10%ig. H_2SO_4 gel. und in der Kälte mit 3,6 g $NaNO_2$ diazotiert. Die auf 250 ccm verd. Lsg. wird auf 60° erwärmt. Nach dem Aufhören der N_2-Entw. wird die H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ vollständig entfernt. Das Filtrat wird mit Eg. versetzt, erhitzt und dann mit Bleiacetat ausgefällt. Das Bleisalz, welches zuerst amorph ist,

wandelt sich bald in mkr. Plättchen um. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird mit 10%ig. H_2SO_4 zers. Aus wenig W. bei 0° Aggregate rhombischer Krystalle, die langsam zwischen 159 und 173° schm. Ll. in W., Methylalkohol, A. u. h. Eg. Wl. in h. Aceton. Unl. in Chlf. u. Bzl. Mit $FeCl_3$ wird keine Farbenrk. erhalten. Mit diazotierter Sulfanilsäure resultiert in alkal. Lsg. eine leuchtend orangene Färbung. — *Na-Salz*, $C_6H_6O_4AsNa$. Rosetten flacher Nadeln. — *p-Oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_7O_4As$. 480 g 80%ig. wss. Arsensäure werden in einem offenen Kolben zur Entfernung des W. bis auf 150° erhitzt. Nach Zugabe von 200 g geschmolzenem Phenol wird 7 Stdn. auf 155—160° erwärmt. Durch Zusatz von 2 l W. wird das Harz ausgefällt, man versetzt dann unter Rühren mit einer starken, h. Lsg. von $Ba(OH)_2$ bis zur Neutralisation. Die filtrierte Lsg. wird zur Entfernung des Ba mit genügend H_2SO_4 versetzt und dann im Vakuum auf 1 l eingeengt und mit NaOH neutralisiert. Durch Einengen und Ausfällen mit A. resultiert das *Na-Salz* $C_6H_6O_4AsNa \cdot 2H_2O$, durch mehrstdg. Stehen in der Kälte und Waschen mit 85%ig. A. wird das Salz gereinigt. Das Salz gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Die freie S. wird erhalten, wenn man die im Vakuum eingeengte Lsg., ohne Zusatz von NaOH, zu einem Sirup eindampft. Aus h. Eg. farblose Krystalle. Vom F. 170 bis 173°. — Die alkoh. Mutterlaugen ergeben nach dem Abdestillieren des A. und Verdünnen mit W. auf 750 ccm *o-Oxyphenylarsinsäure*, identisch mit der oben beschriebenen Säure. — *p,p'-Dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_4As$ = III. Die Mutterlaugen des Ba-Salzes der o-Oxyphenylarsinsäure werden mit HCl — bis die Lsg. nahezu neutralisiert ist — versetzt und dann auf ca. 1 l eingeengt. Die abgekühlte Lsg. wird dann weiter mit HCl (1 : 1) versetzt, wobei ein Öl ausfällt, welches sich in überschüssiger Säure mit kongoroter Farbe löst. Das Öl wird bei längerem Stehen in der Kälte fest. Aus h., 50%ig. Eg. farblose, prismatische Nadeln. F. (unter Zers.) 250—251°. Benda (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2371; C. **1908**. II. 782) gibt den F. zu 239° an. Ein nach den Angaben von Benda hergestelltes Präparat hatte den F. 250—251° und ist mit der hier beschriebenen Verb. identisch. Die reine Säure gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Unl. in k. W., l. in h. W., woraus kurze, farblose, prismatische Nadeln erhalten werden. Ll. in h., 50- u. 95%ig. A., Eg. und k. Methylalkohol. Wl. in Ä. und Aceton. Unl. in Bzl. und Chlf. Ll. in Alkali, Alkalicarbonat u. in 10%ig. HCl. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure unter B. einer orangefarbenen Lsg. ein. — *o,p'(?)-Dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_4As$ = IV. Nach langem Stehen scheiden sich aus den wss. Mutterlaugen der p,p'-Dioxydiphenylarsinsäure schwere Aggregate kurzer, glänzender Krystalle aus. Man filtriert nach 48 Stdn. u. wäscht mit k. W. aus. F. 215—216° (unter Schäumen). Durch Behandeln der Mutterlauge mit Na-Acetat werden weitere Mengen dieser Säure erhalten. Aus h., 50%ig. Eg. kurze, dicke, glänzende Prismen. Mit $FeCl_3$ resultiert eine tief weinrote Färbung. Wl. in k., 50- oder 95%ig. A., ll. in der Wärme. L. in h. Eg. oder k. Methylalkohol, swl. in Aceton und Ä., unl. in Bzl. u. Chlf. Ll. in Alkali, Alkalicarbonat und 10%ig. HCl. Mit diazotierter Sulfanilsäure tritt in alkal. Lsg. Kupplung unter B. einer orangenfarbenen Lsg. ein. Es sollen noch Verss. angestellt werden, ob diese Säure die o,p'- oder die o,o'-Verb. darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1440—50. Sept. [30/6.] 1919. New York City, Lab. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) Steinhorst.

Michael Heidelberger und **Walter A. Jacobs**, *Über Amino- und Acylaminophenoläther.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. einiger Amino- und Acylaminoderivate der Anisole und Phenetole, sowie der einfachen Mono- u. Diäther des Brenzcatechins und Resorcins. Von besonderem Interesse sind die vier isomeren Methoxyäthoxyaniline:

				
F. der Base	27,5—28,5°	22,5°	55°	81,5—82°
F. des Acetaminoderivats	117,5—118,5°	100,5—101°	148,5—150°	145—146°
F. des Chloracetylaminoderiv.	97,5—98°	126—127°	133—134°	135,5—136°

Die beiden Resorcinderivate sind bisher unbekannt, während die beiden Aminobrenzcatechinäther in Form der Hydrochloride von Wisinger (Monatshefte f. Chemie **21**. 1013; C. **1901**. I. 314) erhalten sind.

Experimenteller Teil. I. *Derivate der Äther des Phenols, sowie des o- und m-Kresols. Chloracetyl-o-anisidin*, $C_9H_{10}O_2NCl$ = o-$CH_3OC_6H_4NHCOCH_2Cl$. Aus der Base u. Chloracetylchlorid in verd. Eg. in Ggw. von Na-Acetat in fast quantitativer Ausbeute. Aus Lg. u. dann aus absol. A. F. 48,5—49° (korr.). Beckurts und Frerichs (Arch. der Pharm. **253**. 233; C. **1915**. II. 182) geben den F. zu 51° an. — *Chloracetyl-m-anisidin*, $C_9H_{10}O_2NCl$. Das verwendete m-Anisidin ist nach Reverdin und de Luc (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1537; C. **1914**. II. 25) hergestellt. Die Hydrolyse des Acetylderivats wird durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit 5 Tln. (1 : 1) HCl ausgeführt. Kp.$_{14}$ 131°. Die Chloracetylverb. wird auf dem üblichen Wege erhalten. Aus h. Bzl. und $^1/_2$ Vol. Lg. Büschel flacher Nadeln und langer Platten. Aus absol. A. in der Kälte F. 90,5—91,5° (korr.). Mit Ausnahme von W. und Lg. ll. — *Chloracetyl-o-phenetidin*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$ = o-$C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_2Cl$. Aus 85%ig. A. hexagonale Rhomben vom F. 65,5—67,0° (korr.). In A. und Lg. weniger l. als in den anderen organischen Lösungsmitteln. — *Chloracetyl-m-phenetidin*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$. Das verwendete m-Phenetidin ist aus m-Acetaminophenol und Diäthylsulfat in alkal. Lsg. bei 50—60° erhalten. Kp.$_{20}$ 144,5°. Die Chloracetylverb. resultiert auf die übliche Weise unter Verwendung von etwas mehr verd. Eg. Aus 85%ig. A., dann aus Toluol, flache, glänzende Nadeln vom F. 125,5—126,5°. Ll. in Aceton und Chlf., etwas weniger l. in A., Ä. oder Bzl. Wl. in k. Toluol, ll. in h. Toluol, wl. in h. W. — *3-Methyl-4-methoxyacetanilid*, $C_{10}H_{13}O_2N$ = 3,4 $CH_3(CH_3O)C_6H_3NHCOCH_3$. 19 g p-Amino o-kresol (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2198; C. **1918**. I. 426) werden in 170 ccm n. HCl gel. u. mit 24,5 g Essigsäureanhydrid u. 100 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. versetzt. Man schüttelt 10 Min., filtriert den Nd. des p-Acetamino-o-kresols ab und wäscht mit W. aus. Der Methyläther resultiert durch Lösen in 1,1 Äquivalent von n. KOH u. Schütteln mit einem Äquivalent von Dimethylsulfat. Man filtriert den Ä. ab und versetzt nochmals mit $^1/_4$ der Alkali- und Dimethylsulfatmenge. Aus 50%ig. A. große, perlmutterartig glänzende, hexagonale Schuppen vom F. 103—103,5°. Ll. in A., Aceton, Chlf. und Ä. Wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl. Swl. in k. W., wl. in h. W. — *3-Methyl-4-methoxyanilin*. Der rohe Äther wird $^1/_2$ Stde. mit 5 Tln. HCl (1 : 1) gekocht. Man verd. mit W., kühlt ab u. macht mit NaOH stark alkal. Aus 50%ig. A. vom F. 59 bis 59,5°. Ll. in A., Aceton, Bzl. und Ä. Wl. in k., ll. in h. W. Aus h. Lg. dicke, fast farblose, hexagonale Platten. Mit $FeCl_3$ wird eine tief blauviolette Färbung erhalten. Die Base läßt sich leicht mit R-Salz unter tiefroter Färbung diazotieren. *3-Methyl-4-methoxychloracetanilid*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$. Aus 60%ig. A. und w. Bzl. + Lg. empfindliche Nadeln vom F. 90—92°. Mit Ausnahme von Lg. in den üblichen Lösungsmitteln ll. — *2-Methyl-4-methoxyanilin*, $C_8H_{11}ON$ = 2,4-$CH_3(CH_3O)C_6H_3NH_2$. 20 g p-Acetamino-m-kresol werden, wie bei der o-Verb. beschrieben, methyliert. 13 g des Acetaminoäthers werden 1 Stde. mit 65 ccm HCl (1 : 1) gekocht, verd. u. in der Kälte mit 25%ig. NaOH stark alkal. gemacht. Durch Ausäthern erhält man die Verb. Kp.$_{23}$ 144—152° (Hauptmenge 146—147°). Diamantähnliche Plättchen.

F. 13—14° (korr.). BAMBERGER und BLANGEY (LIEBIGS Ann. **390**. 174; C. **1912**. II. 1014) geben den F. zu 29—30° an. — *2-Methyl-4-methoxychloracetanilid*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$. 8,7 g 2-Methyl-4 methoxyanilin werden mit einem Gemisch von 45 ccm Eg. und 45 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. versetzt. Nach Zusatz von 110 ccm 50%ig. Eg. wird eine klare Lsg. erhalten. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 7,2 ccm Chloracetylchlorid. Man versetzt dann mit dem gleichen Volumen W. Aus 85%ig. A. u. Toluol haarartige Nadeln vom F. 134,5—135,5°. In h. W. l., in k. W. unl. Wl. in k. A., l. in h. A., ll. in Aceton und Chlf. — *m-Nitro-p-anisidin* (*3-Nitro-4-methoxyanilin*), $C_7H_8O_3N_2$. B. durch Nitrieren des Acet-p-anisidids (D.R.P. 101778; C. **99**. I. 1175) u. $^1/_2$-stdg. Verseifen mit 25%ig. H_2SO_4. Man verd. mit W., kühlt ab und macht stark alkal. Man äthert aus und krystallisiert aus Bzl. + Lg. um. Zweimal aus Toluol rote Prismen vom F. 57—57,5° (korr.). (In dem genannten Patent ist als F. 50° angegeben.) Weitere Reinigung erfolgt durch Ausfällen der äth. Lsg. mit Lg., wobei orangenrote Prismen und Platten vom gleichen F. resultieren. Ll. in k. Aceton, A. und Ä., weniger l. in Bzl., swl. in k. Toluol u. W., ll. in h. W. In h., 10%ig. HCl mit schwach gelber Farbe l., beim Abkühlen fallen farblose, glänzende Plättchen aus. Die Verb. läßt sich leicht unter B. eines wl., orangenroten Farbstoffs diazotieren. — *3-Nitro-4-methoxychloracetanilid*, $C_9H_9O_4N_2Cl$. 5 g der vorstehenden Verb. werden in 25 ccm Eg. unter Zusatz von 25 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. chloracetyliert. Aus A., dann aus Essigäther goldgelbe, flache Nadeln vom F. 149,5—151,5°. Ll. in k. Aceton, wl. in k. Chlf., ll. in h. Chlf. Swl. in k. W., l. in h. W. — *3-Acetamino-6-methoxybenzolsulfosäure*, $C_9H_{11}O_5NS$. 30 g 3-Amino-6-methoxybenzolsulfosäure (BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2110; C. **1909**. II. 348) werden pulverisiert, in 147 ccm n. NaOH gel. und 10 Min. mit 18,2 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt. Man dampft im Vakuum zur Trockne, nimmt mit Aceton auf, filtriert u. wäscht mit Aceton aus. Das erhaltene getrocknete Na-Salz wird in 2 Tln. h. W. gel. und mit Tierkohle entfärbt. Die freie Säure resultiert durch Ausfällen mit dem gleichen Volumen 10%ig. HCl. Aus W., welches wenig Eg. enthält, kleine, flache Nadeln. Schnell auf 195° erhitzt, tritt bei 197—198° Aufschwellen ein, F. (unter Gasentw.) 250°. Ll. in W., wl. in h. Methylalkohol, A. u. Eg. — *3-Acetamino-6-methoxybenzolsulfamid*, $C_9H_{12}O_4N_2S$ = 3,6-$CH_3CONH(CH_3O)C_6H_3SO_2NH_2$. 21,7 g trockenes Natriumacetaminomethoxybenzolsulfonat werden in einem Mörser mit 16,8 g P_2Cl_5 vermengt und $^1/_2$ Stde. auf 50° erwärmt. Nach Entweichen der HCl wird zur Entfernung des $POCl_3$ evakuiert. Der Rückstand wird in Eiswasser gegossen, der Nd. abfiltriert und 2 Tage mit 130 ccm NH_4OH (1 : 1) stehen gelassen. Aus A. schwach gelbe, radial angeordnete kleine, kompakte Krystalle. Schnell auf 230° erhitzt, F. 233—235,5°. Wl. in h. A. — *3-Amino-6-methoxybenzolsulfamid*, $C_7H_{10}O_3N_2S$. 6,5 g der vorstehenden Verb. werden $^1/_2$ Stde. mit 35 ccm HCl (1 : 1) gekocht. Die abgekühlte Lsg. wird mit NH_4OH gerade alkal. gemacht und der Nd. aus 50%ig. A. umkrystallisiert. Radial angeordnete, verzweigte Aggregate kleiner, cremefarbener Spindeln vom F. 184,5 bis 186,0°. Swl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ll. in h. W. und 50%ig. A. Wl. in h., 95%ig. A. L. in verd. HCl und NaOH. Die saure Lsg. läßt sich leicht diazotieren u. mit R-Salz kuppeln unter B. einer tiefroten Färbung. Mit $FeCl_3$ resultiert eine braunrote Färbung.

Derivate der Äther des 4-Aminobrenzcatechins. *3,4-Methylendioxychloracetanilid*, $C_9H_8O_3NCl$ = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3NHCOCH_2Cl$. 4 g 3,4-Methylendioxyanilinhydrochlorid (aus der Nitroverb. mit Sn + HCl in verd. A. erhalten) werden in 40 ccm 50%ig. Eg. und 20 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. gel., gekühlt und mit 3 ccm Chloracetylchlorid behandelt. Der Nd. wird mit W. gewaschen u. aus 85%ig. A. umkrystallisiert. Prismatische Nadeln und glänzende Plättchen. Aus h. Toluol federartige Gebilde kleiner Nadeln vom F. 157,5—158,5°. Ll. in Aceton, l. in Chlf., wl. in k.

A. Ll. in h. A. und h. W. Mit H_2SO_4 tritt Gelbfärbung ein. — *4-Chloracetylaminoguajacol*, $C_9H_{10}O_3NCl$ = 3,4-$CH_3O(HO)C_6H_3NHCOCH_2Cl$. 16,7 g 4-Aminoguajacol (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 467; C. **1919**. III. 330) werden in 100 ccm Eg. und 100 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. gel., abgekühlt und langsam mit 15 ccm Chloracetylchlorid behandelt. Es wird im Vakuum eingeengt, aus 50%ig. A., dann aus W. umkrystallisiert. Rötliche, dünne, perlmutterartig glänzende Platten vom F. 113—114°. Ll. in Aceton, A. und h. W., wl. in h. Bzl., swl. in k. W. und k. Bzl. Mit $FeCl_3$ resultiert eine gelbbraune Färbung. — *5-Chloracetylaminoguajacol*, $C_9H_{10}O_3NCl$ = 3,4-$HO(CH_3O)C_6H_3NHCOCH_2Cl$. 5-Nitroguajacol (F. 104°, vgl. MAMELI [Gazz. chim. ital. **37**. II. 366; C. **1908**. I. 25]) wird reduziert u. die entzinnte Lsg. im Vakuum eingeengt. Die mit HCl (1 : 1) gewaschenen Krystalle erweichen bei 160° und schm. bei 180°. Mit $FeCl_3$ resultiert eine tief braunrote Färbung. 6 g des Hydrochlorids werden in 25 ccm W. gel. und auf die übliche Weise unter Zusatz von 10 ccm Eg. und 30 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. chloracetyliert. Aus W., welches wenig Eg. enthält, rötliche, hexagonale Platten und Prismen vom F. 128—148°. Aus Toluol schwach rötliche, perlmutterglänzende Plättchen vom F. 140—150°. L. in A., Essigäther, h. Bzl. und h. W. Fast unl. in k. Toluol und Bzl. — *p-Sulfophenylazo-o'-äthoxyphenol*, $C_{14}H_{14}O_5N_2S \cdot 2H_2O$ = p-$HO_3SC_6H_4N : NC_6H_3(OC_2H_5)(OH)(3',4')$. 23,1 g lufttrockenes Natriumsulfanilat (0,1 Mol.) werden in 400 ccm Eiwasser gel. und 7 g $NaNO_2$ hinzugefügt, unter Rühren wird mit 60 ccm HCl (1 : 1) versetzt. Das Gemisch wird langsam zu einer Lösung von 13,8 g o-Äthoxyphenol (Guethol) bei 20° gegeben. Nach 1/4-stdg. Rühren wird die tief orangenfarbene Lsg. mit konz. HCl stark angesäuert. Der Farbstoff resultiert als glänzendes, kupfernes Aggregat von Plättchen. Man wäscht mit 1%ig. HCl u. Aceton aus. Aus h. W. dunkelrote Plättchen mit purpurfarbenem Reflex. Die wasserfreie orangenfarbene Verb. schmilzt (unter Zers.) bei ca. 220°; ll. in Methylalkohol, weniger l. in absol. A.; wl. in h. Eg., swl. in k. W. unter B. des leuchtendorangenroten Hydrats. Mit konz. H_2SO_4 resultiert eine leuchtend rote Färbung. — *4-Amino-6-äthoxyphenol*, $C_8H_{11}O_2N$ = 4,6-$H_2N \cdot (C_2H_5O)C_6H_3OH$. 72 g des vorstehenden Farbstoffs werden in 720 ccm 10%ig. wss. NH_4OH gelöst und H_2S eingeleitet. Die Lsg. wird warm und entfärbt sich. Nach 1/2-stdg. H_2S-Einleiten wird abgekühlt und das Aminophenol abfiltriert. Zur Reinigung wird in wenig W. suspendiert, mit HCl gelöst und die Lsg. mit Na-Acetat versetzt. Der entstandene Nd. wird mit Hilfe von Tierkohle abfiltriert und das Filtrat mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Es resultieren fast farblose, kleine, glänzende, hexagonale Plättchen vom F. 186—188°; ll. in h. Aceton und A., wl. in k. Aceton und k. A.; wl. in h. W., in Alkali mit graulila Färbung, die in Tiefviolett umschlägt, l. Mit $FeCl_3$ resultiert in alkoh. Lsg. eine olivfarbene Lsg. H_2SO_4 ruft Purpurfärbung hervor. — *4-Acetamino-6-äthoxyphenol*, $C_{10}H_{13}O_3N$. 29 g des rohen Aminophenols werden in 145 ccm warmer 50%ig. Eg. gelöst und nach dem Abkühlen mit 23 g (1,2 Mol.) Essigsäureanhydrid geschüttelt. Aus 50%ig. A. und 50%ig. Eg. farblose, perlmutterartig glänzende Plättchen vom F. 165,5—166,5°; ll. in A., mit $FeCl_3$ wird eine olivfarbene Färbung erhalten; swl. in k. W., ll. in h. W., die wss. Suspension gibt mit $FeCl_3$ eine orangene Färbung; wl. in k. Aceton und h. Bzl., l. in h. Aceton.

4-Chloracetylamino-6-äthoxyphenol, $C_{10}H_{12}O_3NCl$. Um eine klare Lsg. zu erhalten, müssen 6 Tle. 50%ig. Eg. zu dem üblichen Reaktionsgemisch gegeben werden. Aus h. Toluol wollige Nadeln vom F. 155—156°. Ll. in Aceton und in h. Chlf. u. A., wl. in k. Chlf. u. A. L. in k. Methylalkohol und h. W., swl. in h. Toluol. — *4-Acetaminoguajacol*. 40 g 4-Aminoguajacol werden in 200 ccm 50%ig. Eg. gel. u. mit 1,2 Mol. Essigsäureanhydrid geschüttelt. Die Lsg. wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und in wenig W. aufgenommen. Die Verb. ist identisch

mit der von JONA u. POZZI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3340; C. **1911**. II. 1437) beschriebenen Verb. — *4-Aminoveratrol.* Die durch Methylieren von 4-Acetaminoguajacol erhaltene Verb. ist identisch mit der in der Literatur beschriebenen Verb. — *3,4-Dimethoxychloracetanilid,* $C_{10}H_{12}ONCl$. 5 g 4-Aminoveratrol werden wie üblich chloracetyliert. Aus Bzl. lange, seidige Nadeln vom F. 133,5—134,5°. Ll. in Chlf. u. Aceton, wl. in k. A., ll. in h. A., l. in h. W. oder h Bzl. — *3-Methoxy-4-äthoxyacetanilid,* $C_{11}H_{15}O_3N = 3,4\text{-}CH_3O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. 16,7 g 4-Acetaminoguajacol werden in möglichst wenig h. W. gelöst u. mit 95 ccm n. KOH bei 45° versetzt. 12 g Diäthylsulfat werden dann unter starkem Rühren bei 45—50° hinzugefügt. Man fügt nochmals 50 ccm n. KOH und 6 ccm Diäthylsulfat hinzu. Aus W., dann aus Toluol lange, perlmutterartig glänzende Platten vom F. 148,5 bis 150°. Aus W. dicke Platten u. Säulen. In A. u. Aceton l., ll. in h. Bzl. und Toluol. — *3-Methoxy-4-äthoxyanilin,* $C_9H_{13}O_2N$. 14,5 g der Acetaminoverb. werden mit 70 ccm 25%ig. H_2SO_4 55 Minuten gekocht. Hellgelbe, sehr viscose Fl. vom $Kp._{20}$ 175—176°. Prismatische Nadeln vom F. 55° (korr.). Ll. in A., Bzl. u. Ä., wl. in Lg., swl. in W.; mit $FeCl_3$ tritt Braunfärbung ein, die sich beim Stehen über Weinrot in Purpurrot umwandelt. Überschüssige HCl fällt in der Kälte sehr dünne, perlmutterartig glänzende Scheiben aus. Die Verb. kann leicht diazotiert werden, die purpurrote Diazolsg. gibt beim Kuppeln mit R-Salz eine intensive purpurrote Färbung. — *3-Methoxy-4-äthoxychloracetanilid,* $C_{11}H_{14}O_3NCl$. 3,5 g der Base werden in einem Gemisch von 45 ccm 50%ig. Eg. u. 15 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. chloracetyliert. Aus wenig 50%ig. A. lange, seidige Nadeln vom F. 133 bis 134°. Ll. in Aceton, Chlf. u. h. A., weniger l. in k. A. u. Bzl., wl. in h. W. — *4-Methoxy-5-äthoxyacetanilid,* $C_{11}H_{15}O_3N = 4,5\text{-}CH_3O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. 18 g 4-Acetamino-6-äthoxyphenol werden in 100 ccm n. KOH gel. u. die tiefblaue Lsg. in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat methyliert. Aus W., dann aus Toluol schwach purpurfarbene, sehr dünne, perlmutterartig glänzende Scheiben vom F. 145—146°. L. in A., Aceton und Chlf., wl. in k. Toluol, ll. in h. Toluol, swl. in k. W., wl. in h. W. — *4-Methoxy-5-äthoxyanilin,* $C_9H_{13}O_2N$. 17,5 g der Acetaminoverb. werden mit 10 Tln. 25%ig. H_2SO_4 gekocht. Die klare, dunkel purpurfarbene Lsg. wird abgekühlt u. stark alkal. gemacht. Aus W. u. 50%ig. A. schwach rötliche, rhombische Krystalle vom F. 81,5—82° (korr.). Sll. in Aceton und Bzl., ll. in A. u. Ä., wl. in 50%ig. A. bei 0°, ll. in der Wärme. L. in h. W., wl. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensive violette Färbung. Eine Lsg. der Base in HCl (1 : 1) scheidet empfindliche, farblose Nadeln aus. In verd. HCl resultiert mit $NaNO_2$ eine purpurrote Färbung, die sich leicht in Braungrau umwandelt; die Substanz wird mit R-Salz unter B. einer tiefroten Färbung gekuppelt. — *4-Methoxy-5-äthoxychloracetanilid,* $C_{11}H_{14}O_3NCl$. 5 g der Base werden in einem Gemisch von 50 ccm 50%ig. Eg. u. 25 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. gel., nach der Verdünnung mit 100 ccm 25%ig. Eg. wird unter Abkühlung mit 4,3 ccm Chloracetylchlorid behandelt. Aus A., dann aus Toluol empfindliche, wollige Nadeln vom F. 135,5—136°. Ll. in Aceton und Chlf., weniger l. in A. und swl. in k. Toluol und Bzl.; ll. beim Erwärmen. Swl. in h. W. — *Diacetyl-4-aminobrenzcatechin,* $C_{10}H_{11}O_4N$. 25 g rohes 4-Aminobrenzcatechinhydrobromid (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 467; C. **1919**. III. 330) werden durch Lösen in W., welches wenige Tropfen HBr enthält, gereinigt, und wenige Gramm $SnCl_2$ hinzugefügt. Nach der Entzinnung wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 75 ccm W. aufgenommen, mit 90 ccm gesättigter Natriumacetatlsg. versetzt u. mit 14 ccm (1,1 Mol.) Essigsäureanhydrid geschüttelt. Aus 25%ig. A., der wenig Eg. enthält, dünne, glänzende, schwach rötliche, hexagonale Plättchen vom F. 187,5 bis 192°. Ll. in Aceton, wl. in A. (50%ig oder 95%ig), swl. in k. W., ll. beim Erwärmen. Mit $FeCl_3$ wird in wss. Lsg. eine graubraune Färbung erhalten. L. in

wss. Alkalien. Ein goldgelbes Nitroderivat, welches in Alkalien mit braunroter Farbe, die sich bald in Purpurrot umwandelt, l. ist, ist hergestellt. — *3,4-Diäthoxyacetanilid*, $C_{12}H_{17}O_3N$ = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3NHCOCH_3$. 13 g Diacetyl-4-aminobrenzcatechin werden in 150 ccm W. suspendiert, die Luft im Kolben wird durch H_2 ersetzt u. dann 110 ccm 2-n. KOH (3 Mol.) hinzugegeben. Nach vollständiger Lsg. versetzt man mit 16,5 ccm (2 Mol.) Diäthylsulfat und erwärmt unter Schütteln und Durchleiten von H_2. Nach dem Ausscheiden des Acetanilids werden nochmals 20 ccm 5-n. KOH und 9 ccm Diäthylsulfat hinzugefügt. Man gießt in Eis und krystallisiert aus 50%ig. A. um. Die gleiche Verb. resultiert durch Äthylieren von 4-Acetamino-6-äthoxyphenol (s. o.) in der beim 4-Acetaminoguajacol beschriebenen Weise. Aus 50%ig. A. perlmutterartig glänzende Plättchen vom F. 124—125,5°. Identisch mit der von Wisinger (Monatshefte f. Chemie **21**. 1015; C. **1901**. I. 314) beschriebenen Verb. — *3,4-Diäthoxyanilin*, $C_{10}H_{15}O_2N$. 6,8 g der vorsteh. Verb. werden 1/4 Stde. mit 35 ccm HCl (1 : 1) gekocht. Die mit 2 Tln. W. verd. Lsg. wird abgekühlt, stark alkal. gemacht u. mit Ä. extrahiert. Aus Bzl. u. Lg., dann aus viel Lg. cremefarbene Prismen, Rhomben, dicke Platten und Nadeln vom F. 47,5—48,5°. Mit Ausnahme von Lg. in allen Lösungsmitteln, auch W., ll. Mit $FeCl_3$ gibt die wss. Lsg. eine intensive Violettfärbung. Das *Hydrochlorid* stellt empfindliche Nadeln dar. Mit $NaNO_2$ gibt das Salz eine purpurne Färbung. — *3,4-Diäthoxychloracetanilid*, $C_{12}H_{16}O_3NCl$. Die Base wird in einem Gemisch von 15 Tln. 50%ig. Eg. und 3 Tln. gesättigter Na-Acetatlsg. gel. und wie üblich chloracetyliert. Aus 85%ig. A., dann aus Toluol haarartige Nadeln vom F. 122,5 bis 124,5°. Ll. in Aceton u. Chlf., wl. in k. A., swl. in k. Toluol, ll. beim Erwärmen. Unl. in k. W., l. in h. W. In konz. H_2SO_4 mit schwach grüngelber Farbe l.

Derivate der Äther des Resorcins. *p-Sulfophenylazo-m-methoxyphenol*, $C_{13}H_{12}O_5 \cdot N_2S \cdot H_2O$ = p-$HO_3SC_6H_4N : NC_6H_3(OCH_3)OH$ (o′,p′). Die Verb. wird in der für p-Sulfophenylazo-o′-äthoxyphenol (s. o.) beschriebenen Weise aus 12,4 g Resorcinmonomethyläther erhalten. Der Farbstoff ergibt aus h. W. glänzende, orangebraune, linsenförmige Plättchen. Die wasserfreie Verb. stellt ein ziegelrotes Pulver dar, welches beim Erhitzen stark nachdunkelt und bei ca. 250° stark aufschwillt. Aus absol. A. kurze, dicke, orangefarbene, mkr. Nadeln. In konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe l., in verd. Carbonaten oder Alkalien mit orangeroter Farbe l. — *4-Amino-5-methoxyphenol*, $C_7H_9O_2N$ = 4,5-$H_2N(CH_3O)C_6H_3OH$. 24 g der vorsteh. Verb. werden in 240 ccm 10%ig. NH_4OH gel. u. ein schneller Strom von H_2S bis zur Braunfärbung u. beginnenden Ausfällung eingeleitet. Aus h. Toluol schwach purpurbraune, empfindliche Nadeln vom F. 175—180°. L. in A., swl. in k. W., ll. in h. W. Die wss. Suspension gibt mit $FeCl_3$ langsam eine purpurbraune Färbung. — *4-Acetamino-5-methoxyphenol*, $C_9H_{11}O_3N$. B. durch Acetylierung der vorsteh. Verb. in 50%ig. Eg. Aus W., welches wenig Eg. enthält, u. aus Toluol schwachrote Aggregate kleiner Nadeln vom F. 169—171,5°. L. in k. A. u. Aceton, swl. in k. W., ll. in h. W. — *4-Chloracetylamino-5-methoxyphenol*, $C_9H_{10}O_2NCl$. 5 g rohes 4-Amino-5-methoxyphenol werden in 50%ig Eg. gel. und mit Tierkohle entfärbt, nach Zusatz von 25 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. zu dem Filtrat wird wie üblich chloracetyliert. Aus 50%ig. A., dann aus Essigäther farblose, perlmutterartig glänzende Plättchen vom F. 165,5—166,5°. Ll. in k. A. und Aceton, sowie in h. Essigäther u. W. Wl. in k. W., swl. in Chlf. — *p-Sulfophenylazo-m′-äthoxyphenol*, $C_{14}H_{14}O_5N_2S \cdot H_2O$. Die Verb. wird in der gleichen Weise wie die analogen Farbstoffe aus 13,8 g Resorcinmonoäthyläther hergestellt. Aus W. flache, kleine, glänzende, orangebraune, zugespitzte Nadeln und schmale Platten mit abgeschrägten Ecken. Die wasserfreie Verb. bildet ein leuchtendrotes Pulver, welches bei 250 bis 255° schwarz wird u. bis 285° nicht schmilzt. Swl. in h. absol. A. u. Eg., unl. in Aceton. In H_2SO_4 mit leuchtend orangener Farbe l. In k. W. mit gleicher Farbe

l., bei Zusatz von Alkali tritt Farbumschlag in Rot ein. — *4-Amino-5-äthoxyphenol*, $C_8H_{11}O_2N$. p-Sulfophenylazo-m'-äthoxyphenol wird in ammoniakal. Lsg. mit H_2S reduziert. Die Verb. bildet aus H_2S-haltigem W. graue, glänzende, mkr. Blätchen vom F. 152—154°. Ll. in A., h. Aceton und h. Toluol, wl. in k. Aceton, swl. in h. Chlf. Mit $FeCl_3$ gibt die wss. Suspension eine purpurrote Färbung, die allmählich tiefviolett wird. — *4-Acetamino-5-äthoxyphenol*, $C_{10}H_{13}O_3N$. 20 g 4-Amino-5-äthoxyphenol werden in 240 ccm 50%ig. Eg. gel., mit Tierkohle entfärbt und mit 15,2 ccm Essigsäureanhydrid behandelt. Aus 60%ig. A. u. 50%ig. Eg. zugespitzte Prismen vom F. 172,5—174,5°. Wl. in k. A., Aceton u. Essigäther, swl. in k. W., ll. in der Wärme. — *4-Chloracetylamino-5-äthoxyphenol*, $C_{10}H_{12}O_3NCl$. Auf die übliche Weise wird chloracetyliert. Aus 50%ig. A., mit wenig Eg., graue, filzige Nadeln. Aus Toluol perlmutterartig glänzende, federartige Aggregate grauer Platten vom F. 158,5—161°. Ll. in W. u. Aceton, wl. in Chlf., swl. in h. W., unl. in k. W. Eine alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine olivfarbene Lsg. — *2,4-Dimethoxyanilin*, $C_8H_{11}O_2N$ = 2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3NH_2$. B. durch Methylieren von 4-Acetamino-5-methoxyphenol mit Dimethylsulfat in wss. Alkali u. Hydrolyse des resultierenden 2,4-Dimethoxyacetanilids mit HCl (1 : 1). Die stark alkal. gemachte Lsg. wird ausgeäthert. Aus Lg. perlmutterartig glänzende, rötliche Plättchen vom F. 32,5 bis 33,5° (korr.). Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine tiefpurpurne Färbung, während eine alkoh. Lsg. eine grüne Färbung, die sich in Violettbraun verwandelt, gibt. — *2,4-Dimethoxychloracetanilid*, $C_{10}H_{12}O_3NCl$. Aus der Base in der üblichen Weise herstellbar. Aus 50%ig. A. empfindliche Nadeln vom F. 89,5—90° (korr.). Ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von k. Lg. Unl. in k. W. — *2-Methoxy4-äthoxyacetanilid*, $C_{11}H_{15}O_3N$ = 2,4-$CH_3O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. 4-Acetamino-5-methoxyphenol wird in w. alkal. Lsg. mit Diäthylsulfat äthyliert. Aus 25%ig. A., der wenig Eg. enthält, dann aus Bzl. + Lg. schwachrote, glänzende Plättchen vom F. 117,5—118,5°. Ll. in k. A., Chlf. u. Aceton, wl. in Ä. u. Bzl., swl. in Lg. u. W. L. in h. W. In konz. H_2SO_4 mit schwachroter Farbe l. — *2-Methoxy-4-äthoxyanilin*, $C_9H_{13}O_2N$. B. durch $^1/_2$-stdg. Hydrolyse der vorsteh. Verb. mit HCl (1 : 1) und Ausschütteln der alkal. gemachten Lsg. mit Ä. Aus Bzl. + Lg. schwach rötliche Rhomben vom F. 27,5—28,5° (korr.), Kp.$_{12}$ 151,5—152,5°. Ll., mit Ausnahme von Lg. in den üblichen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine violettpurpurne Färbung, die allmählich purpurfarbene mkr. Nadeln absetzen läßt. Das *Hydrochlorid* bildet Nadeln u. kurze Prismen; es ist leicht diazotierbar und kann mit R-Salz unter tiefpurpurroter Farbe gekuppelt werden. — *2-Methoxy-4-äthoxychloracetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$. B. auf die übliche Weise. Aus 85%ig. A., dann aus Lg. flache, geriefte Platten vom F. 97,5—98°. Sll. in Aceton, Chlf., Bzl. und Toluol, wl. in A., unl. in k. W., l. in h. W. — *4-Methoxy-6-äthoxyacetanilid*, $C_{11}H_{15}O_3N$ = 4,6-$CH_3O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. B. durch Methylieren des 4-Acetamino-5-äthoxyphenols in der üblichen Weise. Aus 25%ig. A., der wenig Eg. enthält, dann aus Lg., schwach rote, seidige Nadeln vom F. 100,5—101°. Ll. in A., Bzl. oder Aceton, wl. in Ä., swl. in k. Lg. und k. W. Durch konz. H_2SO_4 wird die Verb. schwach gelb gefärbt. — *4-Methoxy-6-äthoxyanilin*, $C_9H_{13}O_2N$. 11,3 g der vorsteh. Verb. werden mit HCl (1 : 1) hydrolysiert. Dünne Platten vom F. 22,5°, Kp.$_9$ 144—144,5°. Lll. in den üblichen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine Braunfärbung, die Lsg. scheidet allmählich einen purpurroten Nd. aus. In verd. HCl resultiert mit $NaNO_2$ eine blaue Lsg., die sich mit R-Salz unter B. einer Rotfärbung kuppelt. — *4-Methoxy-6-äthoxychloracetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$. Die Base wird in der üblichen Weise chloracetyliert. Aus 50%ig. A., dann aus Toluol dicke, fast farblose, glänzende Plättchen vom F. 126—127°. Sll. in Chlf., ll. in Aceton, wl. in k. A. — *2,4-Diäthoxyacetanilid*, $C_{12}H_{17}O_3N$ = 2,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3NH\cdot COCH_3$. 6,8 g 4-Acetamino-5-äthoxyphenol werden in der üblichen Weise äthyliert.

Aus 50%ig. A. seidige Nadeln vom F. 117—118°. WILL u. PUKALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1127) geben den F. zu 120,5° an. Swl. in k. W., l. in h. W. — *2,4-Diäthoxyanilin*, $C_{10}H_{15}O_2N$. Die vorst. Verb. wird hydrolysiert. Aus Bzl. + Lg. schwach braunrote, flache Nadeln und kleine Plättchen vom F. 33,5—34° (korr.). WILL u. PUKALL (l. c.) geben 32° an. Die Verb. ist langsam diazotierbar u. wird mit R-Salz unter Purpurfärbung gekuppelt. Mit $FeCl_3$ gibt eine wss. Lsg. eine tiefviolette Färbung, die Lsg. scheidet allmählich dunkelviolette, mkr. Nadeln aus. — *2,4-Diäthoxychloracetanilid*, $C_{12}H_{16}O_3NCl$. 1 g der Base wird in 5 ccm Eg. und 5 ccm gesättigter Na-Acetatlsg. gel., mit 30 ccm 50%ig. Eg. verd. und wie üblich chloracetyliert. Aus 85%ig. A. empfindliche, wollige Nadeln vom F. 102—103°. L. in A., sll. in Aceton, Chlf. und Bzl., swl. in Lg. und h. W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1450—72. Sept. [5/7.] 1919. New York City, Lab. of the ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) STEINHORST.

Paul Robin, *Über Benzaldoximperoxyd.* (Vgl. BOUGAULT, ROBIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 341; C. **1919**. III. 1052.) Vf. konnte die Angaben von BECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1592; C. **89**. II. 499) über die Zers. von Benzaldoximperoxyd durch sd. Bzl. nicht bestätigen. Kocht man 10 g mit 50 ccm Bzl. bis zur völligen Lsg. und teilt die rasch abgekühlte Fl. in zwei Teile, so fällt in dem einen beim Einleiten von HCl-Gas salzsaures β-Benzaldoxim nieder, während sich in dem anderen Teil nach dem Eindampfen *Dibenzenyloxoazoxim* mit Hilfe seines Jodadditionsprod. nachweisen läßt. Die Zers. verläuft daher nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5\cdot CH:NO\cdot ON:CH\cdot C_6H_5 = 2\,C_6H_5\cdot CH:NOH + C_6H_5\cdot C{<}{}^{NO}_{-N}{>}C\cdot C_6H_5 \quad (N{=}O)$$

Während die Oxydation von Benzaldoximperoxyd durch nitrose Gase nach BECKMANN zum Diphenylglyoximperoxyd führt, erhielt der Vf. mit Jod und Soda nur Dibenzenyloxoazoxim und dessen Spaltungsprodd. 20 g Benzaldoximperoxyd wurden mit 200 ccm Bzl. und 80 g krystallisierter Soda in 300 ccm W. versetzt und nach Zugabe von 80 ccm 20%ig. Jodjodkaliumlsg. unter gelegentlichem Umschütteln 1 Monat stehen gelassen. Es waren alsdann noch 6,5 g Peroxyd unangegriffen. Die davon getrennte Bzl.-Lsg. wurde verdampft und Dibenzenyloxoazoxim als Jodverb. nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 695—96. 20/10. 1919.) RICHTER.

E. P. Kohler und **H. F. Engelbrecht**, *Studien in den Cyclopropanreihen.* Teil VII.: *Nitrocyclopropane.* (Teil VI.: Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1249; C. **1919**. III. 875.) Die Ester der *Cyclopropansäuren*, die entweder zwei Carboxylgruppen oder eine Carboxylgruppe und eine Ketongruppe an einem Ring C-Atom haben, werden durch Alkoholate in Verbb. mit offener Kette umgewandelt. Zuweilen erfolgt die Umwandlung auch durch konz. Alkalien. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Cyclopropanderivat: dem *1-Benzoyl-2-phenyl-3-nitrocyclopropan* (I.), einer Verb., die ohne Ringöffnung ein Metallderivat bilden kann. Die B. dieser Verb. erfolgt nach folgenden drei Gleichungen:

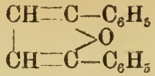
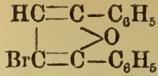
$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 + CH_3NO_2 = \underset{\displaystyle CH_2\cdot NO_2}{C_6H_5\cdot CH}\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$$

$$\underset{\displaystyle CH_2\cdot NO_2}{C_6H_5\cdot CH}\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + Br_2 = \underset{\displaystyle CH_2\cdot NO_2}{C_6H_5\cdot CH}\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5 + HBr$$

$$\underset{\displaystyle CH_2\cdot NO_2}{C_6H_5\cdot CH}\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5 - HBr = C_6H_5\cdot CH{-}CH\cdot CO\cdot C_6H_5\ (\text{Ring über } CH\cdot NO_2) \quad \text{I.}$$

Durch Einw. von NaOH wird unter Ringaufspaltung ein *β-Diketon*: $C_6H_5\cdot$

$CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ gebildet. Die gebildeten Zwischenprodd. konnten nicht isoliert werden.

II.  III. 

Experimenteller Teil. Die Kondensation von Benzalacetophenon und Nitromethan, sowie die Bromierung sind nach früheren Angaben (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 889; C. **1916**. II. 798) ausgeführt. Die FF. der isomeren α-Bromverbb. (γ-Nitro-β-phenyl-α-brombutyrophenon), sind 100 und 106°, statt 100 und 86°. Die bei 100° schm. Isomere läßt sich durch Einw. von HBr auf die alkoh. Lsg. leicht in die höher schm. Isomere umwandeln. *1-Benzoyl-2-phenyl-3-nitrocyclopropan*, $C_{16}H_{13}O_3N$ = I, 15 g geschmolzenes Kaliumacetat in A. wird zu einer Suspension von 15 g der gemischten isomeren Bromverbb. in 100 ccm A. gegeben. Nach 1-stdg. Stehen bei Zimmertemp. wird 1 Stde. auf dem W.-Bade erwärmt. Im Kältegemisch wird langsam mit W. verd. und tüchtig geschüttelt. Aus A. farblose Büschel kurzer Prismen vom F. 98°. Wl. in A. und Ä., ll. in h. A., Aceton und Chlf. Im Sonnenlicht tritt Verfärbung ein. — Durch Einw. von HBr auf die Cyclopropanverb. resultiert *β-Nitro-γ,γ-bromphenylbutyrophenon*, $C_{16}H_{14}O_3NBr$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH \cdot NO_2 \cdot CH_2 \cdot COC_6H_5$. Man gibt 30 g feingepulverte Cyclopropanverb. allmählich zu 100 ccm mit HBr gesättigtem Eg. Unter Erwärmen tritt Ausscheidung von Krystallen ein. Nach 1-stdg. Stehen gießt man auf Eis, wäscht mit W. und krystallisiert aus Aceton und Ä. um. Farblose Platten. F. 115—116°. Zers.-Punkt 120°. Die Verb. ist äußerst unstabil. Die unreine Verb. zersetzt sich spontan. Die längere Zeit erwärmte oder dem Sonnenlicht ausgesetzte Verb. wird gelb und läßt sich durch Umkrystallisation nicht mehr reinigen. — *2,5-Diphenylfuran*, $C_{16}H_{12}O_2$ = II. 2 g NH_4Br werden zu einer Lsg. von 5 g der vorstehenden Bromverb. in 40 ccm Methyl-A. gegeben. Bis zur völligen Lsg. wird erwärmt. Aus A., F. 90°. Identisch mit der von Perkin (Journ. Chem. Soc. London **57**. 954), beschriebenen Verb. — *1,5-Diphenyl-3-bromfuran*, $C_{16}H_{11}OBr$ = III. B. durch Erhitzen des β-Nitro-γ,γ-bromphenylbutyrophenons auf Tempp. über dem F. unter Abspaltung von H_2O + NO. Aus Methyl-A. hellgelbe, dünne Platten vom F. 77°. Die Verb. ist beständig gegen $KMnO_4$ und addiert 2 Atome Brom. Das vorhandene Bromatom läßt sich nicht abspalten. — *Phenylacetylacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur B. wird überschüssiges, konz. Na-Methylat allmählich zu einer gut gekühlten Lsg. von 10 g 1-Benzoyl-2-phenyl-3-nitrocyclopropan in möglichst wenig Methyl-A. gegeben. Nach 8-stdg. Stehen wird mit HCl angesäuert und an der Luft verdunstet. Das verbleibende Öl wird in Ä. mit einer gesättigten wss. Lsg. von Kupferacetat durchgeschüttelt. Aus der Cu-Verb. resultieren farblose Platten vom F. 54°. Identisch mit der durch Kondensation von Äthylphenylacetat und Acetophenon erhaltenen Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1379—84. September [31/5.] 1919. Cambridge, [Mass.], Harvard-Univ., Chem. Lab.) Steinhorst.

Joseph Knox und **Helen Reid Will**, *Die basischen Eigenschaften des Phenanthrenchinons.* (Vgl. Knox, Richards, Journ. Chem. Soc. London **115**. 508; C. **1919**. III. 865.) Die Löslichkeit des *Phenanthrenchinons* in W. und H_2SO_4, HCl und HNO_3 verschiedener Konz. bei 25° wurde bestimmt, indem überschüssiges Phenanthrenchinon mehrere Tage mit der betreffenden Säure geschüttelt und das Ungelöste durch einen tarierten Goochtiegel abfiltriert und gewogen wurde. In der folgenden Übersicht der erhaltenen Resultate steht hinter I. die Konz. der Säure in Grammäquivalenten im l und hinter II. die Konz. des Phenanthrenchinons in g im l:

H_2SO_4	I.	0,00	5,97	6,19	7,00	9,48	11,6	13,7	15,1	17,1	18,6
	II.	0,0075	0,0080	0,0085	0,0095	0,012	0,019	0,030	0,043	0,082	0,116

HCl I.	—	3,11	4,25	5,12	6,05	6,07	7,20	8,50	9,25	10,8
II.	—	0,012	0,016	0,023	0,029	0,031	0,046	0,058	0,088	0,157
HNO_3 I.	—	4,26	4,54	5,02	6,15	6,66	6,70	7,20	7,45	8,30
II.	—	0,049	0,053	0,067	0,099	0,114	0,118	0,157	0,175	0,227.

In jedem Falle nimmt die Löslichkeit mit wachsender Konz. der Säure zu, was auf die B. von Oxoniumsalzen mit vierwertigem O hinweist. Wie bei den früheren Unterss. ist bei gleicher äquivalenter Konz. der Säure die Löslichkeit in HNO_3 am größten, in H_2SO_4 am kleinsten. Bei 25° sind Phenanthrenchinon und sein Nitrat (KEHRMANN, MATTISSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 343; C. **1902**. I. 590) mit 11,2-n. HNO_3 im Gleichgewicht. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 850—52. Juli. [16/6.] 1919. Aberdeen, Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

O. Gerngroß, *Über Benzoylderivate des Histidins und Histamins.* Nach der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1908; C. **1913**. II. 511) beschriebenen Methode zur Einführung des Benzoylrestes in die 1-Stellung des Imidazolringes gelingt es auch, das Histidin und das β-Imidazolyläthylamin zu benzoylieren. Beim Histidin war die Einführung des Benzoylrestes in den Imidazolrest erst nach vorhergehender Veresterung möglich. Eine Einführung des Benzoylrestes in die Imidazolgruppe (Esostelle) ohne gleichzeitige Benzoylierung der extranucleären Aminogruppe (Exostelle) war weder beim Histidin, noch beim Histamin möglich. Die Benzoylierung des Imidazolringes schloß also stets eine Benzoylierung der Aminogruppe in sich, Jedoch gelang nach SCHOTTEN-BAUMANN die Darst. des Esomonobenzoylhistamins $C_3H_4N_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Der Dibenzoylhistidinmethylester u. noch mehr das Dibenzoylhistamin sind labile Körper, welche die Esobenzoylgruppe allmählich abspalten, wobei dann die anfänglich nicht vorhandene Diazork. wieder auftritt. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß die Iminogruppe des Imidazolringes an der peptidartigen Verkettung der Aminosäuren teilnimmt. Das Exobenzoylhistamin eignet sich zur Isolierung des Histamins aus Fäulnisgemischen.

Exo-Benzoyl-l-histidin = l-α-Benzoylamino, β-[Imidazolyl-4,(5)-]propionsäure, $C_{13}H_{13}O_3N_3$. Die bereits von FRÄNKEL (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 156; C. **1906**. I. 1616) und PAULY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2254; C. **1910**. II. 739) beschriebene Verb. erhält man bei Verwendung von 1¹/₃ Mol. Benzoylchlorid und einem Minimum an Lösungsmitteln unmittelbar aus dem alkal. Reaktionsgemisch durch Neutralisation mit HCl und Essigsäure in einer Ausbeute von 78%. Derbe Stäbchen aus h. W., F. 247°. $[\alpha]_D^{20}$ in 6,03%ig. wss. Lsg. bei Ggw. von 2 Mol. HCl = —46,56°. Die Verb. ist gegenüber Säuren sehr beständig, sie wird durch 24-stdg. Kochen mit der 15-fachen Menge 20%ig. HCl unter B. von l-Histidin hydrolysiert. Die Verb. enthält 1 Mol. H_2O, welches bei 100° nur zum geringen Teil entweicht. Beim Kochen mit der 40-fachen Menge abs. A. erfolgt teilweis Lsg. und Abscheidung voluminöser verfilzter Nädelchen der wasserfreien Verb. — *Exo-Benzoyl-l-histidinmethylester = l-α-Benzoylamino, β[Imidazolyl-4(5)-]propionsäuremethylester*, $C_{14}H_{15}O_3N_3$. Man leitet in eine Suspension von 2,7 g wasserfreiem Benzoylhistidin in 27 ccm CH_3OH u. HCl bis zur Sättigung, kocht 2 Min. u. dampft ein. Nach möglichster Entfernung der HCl löst man in wenig W. und macht mit NH_3 schwach alkal. Es krystallisieren große, zu Drusen vereinigte Prismen, F. 159°, l. in h. W., ll. in k. CH_3OH, l. in 3 Tln. h. A., ll. in h. Aceton u. Essigester, wl. in Bzl. u. Chlf., swl. in h. Ä. Die Verb. reagiert schwach alkal. — *Eso-Exo-Dibenzoyl-l-histidinmethylester = l-α-Benzoylamino-β-[l-Benzoylimidazolyl-4(5)]-propionsäuremethylester*, $C_{21}H_{19}O_4N_3$. Man schüttelt 2 Tage lang 1,02 g Benzoylhistidinmethylester in 30 ccm trockenem Bzl. mit 0,21 ccm C_6H_5COCl, filtriert von dem abgeschiedenen amorphen Exo-Histidinmethylesterchlorhydrat u. verdampft die benzolische Lsg., der sirupöse Rückstand krystallisiert bei Zusatz von Ä. und PAe. Ausbeute 0,6 g atlasglänzende Platten aus 50%ig. A. Seidenglänzende

Lamellen und prismatische Nadeln aus Chlf. + PAe., oder Bzl. und PAe., sll. in Aceton, A., Essigester, Chlf. u. Bzl., weniger l. in Ä., u. h. Lg., F. 108—109°, unl. in k. W. Mit Diazobenzolsulfosäure entsteht in alkal. Lsg. keine Fällung. Beim Kochen bildet sich allmählich das ll. benzoesaure Salz des Exo-Benzoylhistidinesters. Langsam erfolgt die Umwandlung auch schon in der Kälte, rasch in alkal. Lsg., weniger rasch in Sodalsg. $^1/_5$-n. Essigsäure verändert die Substanz kaum, $^1/_{10}$-n. HCl spaltet rasch Benzoesäure ab. — *Exo-Benzoylhistamin* = *N-{β-Imidazolyl-4(5)-Äthyl}-benzamid*, $C_{12}H_{14}ON_3$. 0,8233 g gepulverte Histaminbase werden in 15 ccm getrocknetem Chlf. mit 0,4 ccm C_6H_5COCl in 12 ccm Chlf. versetzt und 10 Stdn. geschüttelt. Vom ausgeschiedenen Histaminchlorhydrat wird abfiltriert u. das Chlf. verjagt. Der zurückbleibende Sirup krystallisiert aus Chlf. + PAe. Ausbeute 0,7 g. Krystalle aus A. + PAe., F. 147°, sll. in CH_3OH, zll. in A., l. in Chlf., wl. in Aceton u. Bzl., swl. in Essigester, fast unl. in Ä. u. PAe. Derbe Krystalldrusen von sechsseitigen Prismen u. Platten aus kochendem W., ll. in HCl. Der Benzoylrest wird erst durch mehrstündiges Kochen mit 20%ig. HCl abgespalten. Das Monochlorhydrat $C_{12}H_{14}ON_3 \cdot HCl$ entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Eso-Exo-Dibenzoylhistamins (vgl. unten), sll. in W. und CH_3OH, ll. in A., swl. in Essigester und Aceton. Das Benzoat $C_{19}H_{19}N_3O_3$, bildet sich als Zersetzungsprod. des Dibenzoylhistamins oder durch Lösen molekularer Mengen von Exo-Benzoylhistamin und Benzoesäure in der fünffachen Menge h. Essigesters. 4- u. 6-seitige lanzettenförmige Nadeln aus Essigester. F. 105—106°, sll. in W. u. Chlf., zl. in Aceton u. Essigester, unl in Ä. — *Eso-Exo-Dibenzoylhistamin* = *N-{β-[l-Benzoylimidazolyl-4(5)-]Äthyl}-benzamid*, $C_{19}H_{17}N_3O_2$. Man suspendiert 1 g gepulvertes u. getrocknetes Exo-Benzoylhistamin in 20 ccm trockenem Bzl. u. schüttelt mit 0,27 ccm C_6H_5COCl 12 Stdn. lang; filtriert vom abgeschiedenen Exo-Benzoylhistaminchlorhydrat u. verdampft das Bzl. Es hinterbleiben 0,6 g atlasglänzende Krystalle, unl. in W. ohne Diazork. Beim Krystallisieren aus 50%ig. A. erfolgt teilweise Zers., sll. in Chlf., Aceton, Bzl. u. A., ll. in Essigester, zll. in Ä., wl. in PAe., unl. in h. Lg., schmale dünne, vierseitige Platten aus Essigester, Chlf. u. A. bei Zusatz von PAe. Beim längeren Stehen an der Luft verwandelt es sich in benzoesaures Exo-Benzoylhistamin. $^1/_{10}$-n. HCl spaltet den Eso-Benzoylrest rasch ab.

β-Imidazolyldichlorhydrat, $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl$. B. durch 10-stdg. Kochen von Exo-Benzoylhistamin mit der 15-fachen Menge 20%ig. HCl. F. 242° unter geringfügiger Bläschenbildung. Das Monochlorhydrat, $C_5H_9N_3 \cdot HCl$, entsteht als Nebenprod. bei der Benzoylierung des Histamins in Chlf.-Suspension. Krystalle aus der 25-fachen Menge abs. A., F. 193°, sll. in W. mit alkal. Rk., ll. in CH_3OH, wl. in Methylalkohol, swl. in Aceton, unl. in Essigester. Dinitrat, $C_5H_9N_3 \cdot 2HNO_3$, unl. in A., ll. in W. Aus W. + A. derbe, sechsseitige Platten, ll. in CH_3OH, unl. in Aceton, Essigester, Ä. u. A., F. 149—150°. Das Exo-Benzoylhistamin war durch Benzoylieren der Fäulnisflüssigkeit von 8 g Histidinchlorhydrat nach Schotten-Baumann erhalten worden. Die Fäulnis erfolgte nach Ackermann (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 504; C. **1910**. II. 35). Nach neuntägiger Fäulnis wurde die schwach basische Lsg. filtriert, mit 32 ccm HCl angesäuert, auf 100 ccm konz. Nach dem Behandeln mit Blutkohle konz. man auf 15 ccm, versetzt mit 2,5 ccm 40%ig. NaOH u. läßt unter Rühren bei 0° stehen, dann läßt man 5,4 ccm C_6H_5COCl, gel. in 50 ccm Ä. u. 74 ccm 16%ig. NaOH, zufließen. Die ausgeschiedene Benzoylverb. wird aus h. A. umkrystallisiert. Ausbeute 4 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 50—63. 5/10. [5/8.] 1919. Berlin. Technisch-chem. Lab. der techn. Hochschule.) Guggenheim.

Fred Vlès, *Bemerkungen über die spektralen Eigenschaften einiger Hämoglobine von Gliederwürmern.* Zwischen den Oxyhämoglobinen, reduzierten Hämoglobinen u.

Methämglobinen gewisser Gliederwürmer (*Arenicola piscatorum Lk.*, *Marphysa sanguinea Quatref.*, *Lombricus terrestris L.*) und denen der Säugetiere machen sich in den Absorptionskoeffizienten für die verschiedenen Wellenlängen Unterschiede geltend, die wahrscheinlich nur durch eine abweichende Struktur erklärt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 303—5. 11/8. 1919.) Spiegel.

E. K. Nelson, *Konstitution des Capsaicins.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1115; C. **1919**. III. 783.) *Vanillylamin* ist *4-Oxy-3-methoxybenzylamin.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1472. September 1919.) Steinhorst.

F. F. Nord. *Über die katalytische Hydrierung von Cholesterin und Cholesterylen.* Die Hydrierungen werden mittels der nach Skita und Meyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3585; C. **1913**. I. 397) hergestellten kolloidalen Pt-, bezw. Pd-Lösung in Aceton vorgenommen. Cholesterin verbrauchte dabei schon in ca. 20 Min. die für eine Doppelbindung berechnete Menge H_2 unter B. des *Dihydrocholesterins* (vgl. Willstätter und Mayer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2199; C. **1908**. II. 390). *Cholesterylen* wurde zu *Cholestan* hydriert, Sdp.$_{12}$ 269—271°, $[\alpha]_D^{16} = 43,32°$. (Biochem. Ztschr. **99**. 261—66. 27/11. [4/9.] 1919. Karlsruhe i. B., Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) Spiegel.

E. Herzfeld und **R. Klinger**, *Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Über den artspezifischen Bau des Eiweißes.* Spekulative Betrachtungen auf Grund der Artspezifität, Immunitätserscheinungen usw. Die Eiweißteilchen sollen aus lauter molekularen Schichten von genau gleicher Zus., „Elementarscheiben", bestehen, in sich fest zusammenhängenden und dabei ganz flachen Schichten. Inwiefern diese Vorstellung die schwierigsten Probleme zu klären geeignet sein soll, muß im Original nachgelesen werden. (Biochem. Ztschr. **99**. 204—18. 27/11. [21/8.] 1919. Zürich, Med. Klinik, Chem. Lab.; Hygiene-Inst. d. Univ.) Spiegel.

Wolfgang Pauli und **Johann Matula**, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide.* XXII. *Zur allgemeinen Chemie der Caseinate.* II. (XXI. vgl. Biochem. Ztschr. **80**. 187; C. **1917**. I. 1005.) Im Anschlusse an eine frühere Mitteilung (Pauli, Biochem. Ztschr. **70**. 489; C. **1915**. II. 746) wird durch Best. der Leitfähigkeitskurven bei Sättigung eines im gebräuchlichen Sinne neutralen Caseinats, wobei der Proteingehalt auf das doppelte ansteigt, gezeigt, daß hierbei nur eine mäßige Abnahme der äquivalenten Leitfähigkeit u. somit der Beweglichkeit des Caseinations erfolgt u. dessen Wertigkeit unverändert bleibt. Dagegen findet bei fortgesetztem Zusatz von Lauge eine starke Erhöhung der Wertigkeit statt, die auf Erschließung immer neuer saurer Valenzen zurückgeführt werden muß. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß ein neutrales dreibasisches Caseinat besteht, das noch eine gewisse Menge Casein als Molekülverbindung addiert: Na_3·Caseinat‴·[Casein]. Die Aufnahme von weiterer Lauge wäre durch Umlagerung der Ketoform an der Peptidbindung in die Enolform —C(:O)—NH— ⟶ —C(OH) = N— zu erklären. Als Äquivalent des Caseins würde sich annähernd 1000, als Mol.-Gew. annähernd 3000 ergeben. — Ähnliche Verhältnisse scheinen beim *Globulin* vorzuliegen, und auch beim *Acidalbumin* lassen noch nicht abgeschlossene Verss. von Adolph und Spiegel verwandte Beziehungen erwarten. (Biochem. Ztschr. **99**. 219—35. 27/11. [25/8.] 1919. Wien, Lab. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.) Spiegel.

H. Steudel und **E. Peiser**, *Über die Hefenucleinsäure.* Nach den Analysen von Kowalewsky (Ztschr. f. physiol. Ch. **69**. 263; C. **1911**. I. 495) besitzt die Hefenucleinsäure die Formel $C_{29}H_{42}O_{23}N_{13}P_3$, welche sich durch den Aufbau aus Guanin, Adenin, Cytosin, H_3PO_4 und Ribose erklärt. Levene und Jacobs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3151; C. **1911**. I. 236) nehmen an, daß auch Uracil im Mol. der Hefenucleinsäure vorgebildet enthalten ist, und gelangen zu der Formel $C_{38}H_{49}O_{29}N_{15}P_4$. Vff. halten es für möglich, daß diese Unstimmigkeiten auf einer

ungleichmäßigen Zus. der untersuchten Hefenucleinsäurepräparate zurückgeführt werden kann. Zur Bestätigung dieser Vermutung unterwerfen sie nucleinsaures Na Boehringer einer Fraktionierung und stellen fest, ob in den einzelnen Fraktionen das Verhältnis P : N, das in dem ursprünglichen Na-Nucleinat 1 : 1,77 betrug, sich wesentlich verändert. Zur Fraktionierung werden 50 g hefenucleinsaures Na in etwa 1 l W. gel. und die Lsg. mit basischem Pb-Acetat ausgefällt. Der gut ausgewaschene Pb-Nd. wird in W. aufgeschlämmt und mit Na_2CO_3 zers., das Pb-freie Filtrat wird im Vakuum auf 500 ccm konz. Die Lsg. mit Essigsäure schwach angesäuert, die CO_2 vertrieben und eine ges. Lsg. von Ba-Acetat zugesetzt. Es erfolgt dabei Abscheidung eines flockigen, weißen Nd., welcher abfiltriert und aus h. W. umgelöst wird. Teil *A* = 5 g. Das Filtrat von A scheidet bei Zugabe von weiterem Ba-Acetat einen Nd. *B* ab (5 g). Das Filtrat vom Nd. *B* gibt bei Zugabe von A. einen Nd. *C* (5 g). *A*, *B* und *C* werden aus h. W. umgelöst, die dabei ungelöst verbleibenden Rückstände lösen sich größtenteils in verd. NaOH. Beim Ansäuern mit Eg scheidet sich ein amorpher, voluminöser, jedoch geringer Nd. ab, von welchem abzentrifugiert wird. Das Zentrifugat gibt bei der Fällung mit A. den Teil *D* (10 g). Der in verd. NaOH ungel. verbliebene Teil wird als Fraktion *E* für sich untersucht. Das Verhältnis P : N war in den einzelnen Fraktionen folgendes: *A* 1 : 2,09, *B* 1 : 1,80, *C* 1 : 1,58, *D* 1 : 1,84, *E* 1 : 0,87. Es ergibt sich daraus, daß im untersuchten Präparat verschiedene Körper enthalten sind, zumal durch die angewandte Methodik eine Veränderung des Ausgangsmaterials nicht zu erwarten ist. Die Fraktion A ist nach den Analysenergebnissen das Ba-Salz der Hefenucleinsäure, $C_{29}H_{42}O_{23}N_{18}P_3$, Fraktion *B*, *C* und *D* sind voraussichtlich Gemenge von N-reicheren und N-ärmeren Säuren, Fraktion *E* ist wahrscheinlich das *Ba-Salz der Uridinphosphorsäure*. Das Vork. der Uridinphosphorsäure neben der Hefenucleinsäure, $C_{29}H_{42}O_{23}N_{15}P_3$, erklärt das Auftreten von Uracil als primäres Spaltprod. Die Ansicht von Thannhauser (Ztschr. f. physiol. Ch. **100**. 121; C. **1918**. I. 112), daß in der Hefenucleinsäure 2 Mol. der Triphosphornucleinsäure mit 1 Mol. Uridinphosphorsäure zu einem größeren Komplex vereinigt sind, wird als möglich, jedoch nicht als erwiesen erachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 42—49. 5/10. [15/8.] 1919. Berlin, physiol. Inst. d. Univ.). Guggenheim.

R. Feulgen, *Über eine zusammengesetzte Nucleinsäure.* Im Pankreasnucleoproteid finden sich nebeneinander in molarem Verhältnis Guanylsäure und eine „echte" Nucleinsäure (vgl. hierzu Feulgen, Ztschr. f. physiol. Ch. **106**. 249; C. **1919**. III. 720). Diese beiden Säuren sind ursprünglich miteinander chemisch verbunden. Bei schonender Verabreichung des Nucleoproteids gelingt es, eine *Guanylnucleinsäure* in der Form ihres Na-Salzes zu isolieren, welches durch Einw. von verd. Alkali in Guanylsäure und in eine echte, aus einem Tetranucleotid bestehende Nucleinsäure zerlegt wird. Die Guanylnucleinsäure kann somit als Pentanucleotid aufgefaßt werden, in welchem die Guanylsäure die Rolle des 5. Nucleotides einnimmt. Die Art der Verkettung von Guanylsäure und Nucleinsäure ist nicht näher bestimmt worden. Die Molekulargröße wird zu 1760 berechnet und angenommen, daß ihr Na-Salz 5 Äquivalente Na enthält. Zur Vermeidung einer Hydrolyse ist es notwendig, bei der Darst. der Guanylnucleinsäure das Nucleoproteid nicht durch Alkali, sondern durch Pankreasferment aufzuschließen. Die Verdauung des Proteids erfolgte bei Ggw. von Toluol im Brutschrank durch Zusatz von 0,5% Pankreatin Merck. Nach einigen Tagen fällt man die Verdauungsflüssigkeit mit A. Das abgeschiedene Prod. zeigt die Eigenschaften einer Nucleinsäure, ist jedoch noch mit einem basischen Körper verunreinigt, dessen Anwesenheit bedingt, daß das Prod. aus wss. Lsg. mit Essigsäure fällbar ist. Zur Reinigung eignete sich doppelte Umsetzung mit Krystallviolett, wobei das in W. unl., in A. l. Farbsalz der Nucleinsäure entsteht. Das in wss. Lsg. ausgefällte Farbsalz wird in A. gel., worauf sich mit alkoh. Na-Acetatlsg.

das Na-Salz der Nucleinsäure wieder abscheiden läßt. Durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit A. läßt sich der Farbstoff vollständig entfernen. Die Entfernung des basischen Körpers gelingt auch, wenn man das Rohprod. bei niedriger Temp. in Alkali löst u. mit A. fällt. Das durch Kombination beider Methoden erhaltene Na-Salz der Guanylnucleinsäure liefert bei der Spaltung H_3PO_4, Lävulinsäure, Guanin, Adenin, Cytosin und Thymin. Die Biuretrk. ist negativ. Auf Zusatz von Mineralsäure scheidet sich die freie Säure ab. (Unterschied von Guanylsäure.) Das Na-Salz ist in 20%ig. Na-Acetatlsg. ll. und kann so vom guanylsaueren Na getrennt werden. Mit Phloroglucin und HCl zeigt sich eine echte Pentoserk. Bei der Dest. mit HCl entsteht mehr Furfurol als bei einer gewöhnlichen Nucleinsäure. Das neutrale Na-Salz der Guanylnucleinsäure dreht stark rechts, $[\alpha]_D^{20}$ = ca. + 50°. Nach Zusatz von NaOH zeigt sich sewache Linksdrehung, und nach Abstumpfung des Alkalis tritt wieder die ursprüngliche starke Rechtsdrehung auf. Die anfänglich beobachtete Rechtsdrehung ist eine Resultante aus der starken Rechtsdrehung der Pankreasnucleinsäure und der schwachen Linksdrehung der Guanylsäure. Nach Zusatz von NaOH bleibt nur die schwache Linksdrehung der Guanylsäure bestehen, während die Rechtsdrehung der Pankreasnucleinsäure wie das Rotationsvermögen aller anderen echten Nucleinsäuren verschwindet. (Vgl. hierzu Ztschr. f. physiol. Ch. **104**. 189; C. **1919**. III. 271.) Das guanylnucleinsaure Na spaltet sich schon beim Stehen in einer 2%ig. NaOH-Lsg. Zur quantitativen Ausführung dieser Hydrolyse löst man in einem Zentrifugenglase 5 g in 25 ccm 2%ig. NaOH und läßt 24 Stdn. im Brutschrank stehen. Im Hydrolysat löst man 1 g kryst. Na-Acetat, neutralisiert mit 50%ig. Essigsäure, wobei sich das guanylsaure Na abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wird zentrifugiert und der Nd. mit k. 10%ig. Na-Acetatlsg. ausgewaschen. Der Nd. — das guanylsaure Na — beträgt 1,2 g. Aus der abzentrifugierten Lsg. erhält man durch Zugabe von 4 Vol. A. das pankreasnucleinsaure Na. Dieses gibt die grüne Fichtenspanrk. und wird in alkal. Lsg. optisch inaktiv. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 147 bis 157. 1/11. [1/8.] 1919. Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

G. Davis Buckner, *Der Einfluß des Bodens auf die Zusammensetzung der Asche des Fingergrases (Digitaria sanguinalis).* Es sind die Aschen von *Fingergras* (Digitaria sanguinalis) aus dem Garten, sowie von einer Kalksteinstraße untersucht. Die Resultate sind aus der Tabelle ersichtlich:

	Im Garten gewachsen %	Von einer Kalksteinstraße %
Asche des lufttrockenen Grases	20,84	17,49
P_2O_5 in der Asche	4,01	4,92
SiO_2 „ „ „	14,60	14,50
CaO „ „ „	3,75	5,40
MgO „ „ „	2,68	3,42
K_2O „ „ „	39,86	32,38

(Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1384—85. Sept. [4/6.] 1919. Lexington [Ky.], Kentucky, Agricultural Expt. Station. Dept. of Chemistry.) STEINHORST.

A. Lipp und **E. Kovács**, *Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses. II. Säuren desselben.* (I.: Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 184; C. **1912**. II. 722.) In der vorliegenden Arbeit wird der Beweis erbracht, daß im ostindischen Wachs tatsächlich *Margarin-* und *Oxymargarinsäure* vorkommen. Nebenbei ist auch das

16*

Vorkommen sehr geringer Mengen *Ameisensäure* u. *Buttersäure* festgestellt worden. (Kurzes Ref. vgl. G. BUCHNER, Chem.-Ztg. **1918**. 373.) Bei der Abscheidung der Säuren (nach Verseifung des Wachses mit alkoh. KOH und Extraktion der verseiften M.) scheidet sich in der äther. Lsg. der Säuren ein in Ä. wl. Nd. ab, der früher für Melissinsäure gehalten wurde, jetzt aber (s. folgendes Ref.) als eine neue Säure festgestellt ist. Die von flüchtigen Anteilen (*Ameisensäure* und *Buttersäure*) befreiten, in Ä. ll. Säuren wurden durch fraktionierte Extraktion mit PAe. (Kp. 30 bis 70°) getrennt. *Oxymargarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_3$, Krystalle aus PAe., F. 58°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. und w. PAe. Auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Margarinsäure. Auch die niedriger schm. Anteile der aus dem Wachs direkt gewonnenen Säuren erwies sich als *Margarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$, Krystalle aus PAe., F. 59,5—60°. — *Methylester*, $C_{18}H_{36}O_2$, flache Nadeln, F. 25,5—26°, Kp. 184—187°, ll. in Ä., A., Chlf., PAe. — *Amid*, $C_{17}H_{35}ON$. Sternförmig verwachsene Nadeln aus verd. A., F. 103°, swl. in Ä. und PAe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 243—55. Nov. [1/7.] 1919. München, Org. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

A. Lipp und **E. Casimir**, *Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses. III. Kohlenwasserstoffe und die Säuren* (II. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 243; vorst. Ref.) Die Vff. haben noch untersucht, welche Säuren im freien Zustande u. welche als Ester im Gheddawachs vorkommen. Die höchst schm. Säure ist nicht, wie früher angenommen wurde, *Melissinsäure*, sondern eine Säure von höherem C-Gehalt, die *Gheddasäure* genannt wird. Außerdem wurden neben den Hauptbestandteilen Oxymargarinsäure u. Margarinsäure geringe Mengen einer isomeren Oxymargarinsäure, von Palmitinsäure und Cerotinsäure, sowie Spuren von Essigsäure festgestellt. Von diesen Säuren sind die Ghedda- und Cerotinsäure in freiem Zustande, die übrigen als Cerylester vorhanden. Die vorhandenen KW-stoffe sind nicht, wie früher vermutet wurde, *Hexacosan*, $C_{26}H_{54}$, und *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, sondern *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$, u. *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$. Ein dritter kommt nicht, wenigstens nicht in isolierbarer Menge vor. Die quantitative Zus. des untersuchten Gheddawachses ist annähernd: 48% Cerylalkohol, 5% Heptacosan, 2% Hentriacontan, 24—25% Oxymargarinsäure vom F. 55—56°, 1,5—2% Oxymargarinsäure vom F. 71 bis 72°, 9—10% Margarinsäure, 8—9% Palmitinsäure, 2% „Gheddasäure", $C_{34}H_{68}O_2$, vom F. 94,5—95°, 1% Cerotinsäure und Spuren von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Harzsubstanzen.

Die KW-stoffe wurden durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. getrennt. — *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$. Silberglänzende Blättchen aus Essigester, F. 68—68,5°, ll. in Bzl., Eg., PAe., zll. in Ä., zwl. in k. Essigester. Entsteht auch aus Myricylalkohol durch Reduktion. — *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$. Silberglänzende Blättchen aus Essigester, F. 59—59,5°, ll. in PAe. und Lg., ll. in h. Essigester, wl. in A. — *Gheddasäure*, $C_{34}H_{68}O_2$. Weiße Nädelchen aus Essigester, F. 94,5—95°, wl. in Ä., A., Aceton und Methylalkohol. Wurde früher irrtümlich für *Melissinsäure* gehalten. — *Cerotinsäure*, $C_{26}H_{52}O_2$. Moosartige Aggregate gebogener Nädelchen aus PAe., zu Warzen vereinigte Nadeln aus A., F. 76—77°. — *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$. Perlmutterglänzende Schuppen aus A., F. 62—63°. — *Methylester*, $C_{17}H_{34}O_2$. Nadeln, F. 27—28°, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *Isomere Oxymargarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_3$. Flache, zu Büscheln verwachsene, perlmutterglänzende Nadeln aus Aceton oder PAe., F. 71—72°, wl. in PAe., ll. in Ä., Bzl. u. Aceton. — $Ca(C_{17}H_{33}O_3)_2$. Kugelige Warzen aus A., F. 134—144° ohne Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 256—68. Nov. [1/7.] 1919. München, Org. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Nelda Schlue und **Harold L. Maxwell**, *Das Öl von Erdnüssen* (*Pea-nuts*). Die Vff. erhielten durch Ätherextraktion aus *Erdnüssen* mehr als 50% Öl; Jodzahl:

94,5 und 95; VZ. 197, 200 und 202. (Chem. News **119**. 185. 17/10. [17/9.] 1919. Mount Vernon, Iowa, Cornell College.) Jung.

Obdulio Fernández und **A. Pizarroso**, *Fermente der ölhaltigen Samen. Nucleasen.* Die ölhaltigen Samen enthalten Nucleasen. Digeriert man die entölten Samen als Emulsion mit *nucleinsaurem Natrium*, so wird dieses in 4 Tagen bei 38° gespalten. Es wird durch die Best. von PO_4, *Guanin* und *Adenin* der Grad der Wirksamkeit der Fermente festgestellt. 1 g Natriumnucleinat aus Hefe ergab bei völliger Hydrolyse 0,0955 g PO_4. Es wurde bei den Proben bestimmt bei Mohn, Mandel, Eichel, Pistazie, Hanf, Mais, Nuß, Pinie, Ricinus 41, 57, 65, 58, 73, 42, 22, 56, 62 mg PO_4 und 24, 28, 40, 12, 26, 26, 11, 25, 25 mg Guanin. Adenin Spuren bei Mohn. Kocht man die entfetteten Samen 20 Min. in W., so geht die hydrolysierende Kraft sehr stark, bei Nuß auf Null zurück. Da kein *Xanthin* gefunden wird auf Abwesenheit desamidierender Fermente geschlossen. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. II. **17**. 189—95. Juni. 1919.) A. Meyer.

H. v. Euler und **I. Laurin**, *Über die Temperaturempfindlichkeit der Saccharase.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **106**. 312—16; C. **1919**. III. 722, u. Euler u. Kullberg, Ztschr. f. physiol. Ch. **71**. 134; C. **1911**. I. 1302.) Die Unters. studiert den Temperaturkoeffizienten der Rohrzuckerinversion durch eine Oberhefe, den zeitlichen Verlauf der Inaktivierung der Saccharase, den „Inaktivierungskoeffizienten" kc, die Abhängigkeit des Inaktivierungskoeffizienten von der Temp., die Abhängigkeit der Saccharase von der Acidität, die Beeinflussung des Inaktivierungskoeffizienten durch den Luft-O, den Inaktivierungskoeffizienten kc einer Oberhefe verglichen mit einer Unterhefe, den Inaktivierungskoeffizienten kc bei Anwendung isolierter Saccharase im Vergleich zu frischer Hefe, die Schutzwirkung von Rohrzucker auf Saccharase. Der Temp.-Koeffizient der Inversion wurde bei einer Saccharase aus Oberhefe bestimmt; bei der Acidität $p_H = 4,5$ hat im Gebiet 0—20° die Konstante A der Arrheniusschen Temp.-Formel den Wert 10500 ± 300. Als Mittelwert für die enzymatische Inversion durch Saccharasen aus Ober- und Unterhefen im Temp.-Gebiet 0—20° kann $A = 10500 \pm 500$ angenommen werden. Im Gebiet 20—25° wurde ein etwas kleinerer A-Wert (8800 ± 400) gefunden. Die Inaktivierung der Saccharase verläuft nicht als monomolekulare Rk., sondern die Inaktivierungsgeschwindigkeit nimmt schneller ab, als es die Formel $kc = \frac{1}{t} \ln \frac{ka}{kt}$ verlangt. Hierzu liegen Analogien, z. B. bei der Koagulation von Proteinen vor (Chick u. Martin, Journ. of Physiol. **40**. 404; C. **1910**. II. 1545). Zur Berechnung des Inaktivierungskoeffizienten kc müssen deshalb die Versuchsbedingungen definiert werden, um die Ergebnisse verschiedener Unterss. vergleichbar zu machen. Folgende Bedingungen werden vorgeschlagen: Erhitzungszeit (bei optimalem p_H) 50—70 Minuten. Die Enzymkonz. wird so gewählt, daß bei Zimmertemp. die Inversionskonstante unter Normalbedingungen (8 g Rohrzucker. $p_H = 4,5$) etwa den Wert $40 \cdot 10^{-4}$ bekommt. Durch den hieraus erhaltenen Wert von kc und die Angabe der Erhitzungstemp. ist dann die Temp.-Empfindlichkeit der Saccharase festgelegt. Die Inaktivierung der Oberhefe S B II wurde bei optimaler Acidität im Temperaturgebiet 50—65° bestimmf. Bei der Temp. 59° sinkt durch 1-stünd. Erhitzung die Aktivität der Saccharase auf die Hälfte des Ausgangswertes; bei dieser Temp. ist also die Inaktivierungskonstante $kc = 5 \cdot 10^{-3}$. Bestimmt man die Änderung von kc mit der Temp. für die Acidität $p_H = 4,5$, so ergibt sich die Konstante A der Arrheniusschen Temp.-Formel, angewandt auf die Inaktivierung der Saccharase zu 101000 ± 3000. Im Anschluß an diese Bestst. wurde die Inaktivierung der Saccharase bei den Aciditäten $p_H = 2,6$ bis 6,8 im Temp.-Gebiet 45—55° festgestellt. Das Minimum der Temperaturempfindlichkeit liegt im Aciditätsbereich $p_H = 4-5$, also bei der optimalen Wirkung des

Enzyms. Die Konstante A der ARRHENIUSschen Temp.-Formel ist in dem gleichen Gebiet, in welchem die Temperaturempfindlichkeit am kleinsten ist, also zwischen $p_H = 4$ u. 5, am größten. Die Saccharase aus der bei 25° vorbehandelten Unterhefe zeigt eine geringere Temperaturempfindlichkeit als die Saccharase aus Oberhefe. Der Unterschied beträgt etwa 2°, d. h. die Saccharase aus Unterhefe kann bei gleicher Dauer der Erhitzung auf 2° höher erhitzt werden, um den gleichen Bruchteil ihrer Aktivität zu verlieren. Die Temperaturkonstante A der Inaktivierung ist für beide Hefen die gleiche. Die Temperaturempfindlichkeit der isolierten Saccharase ist von derjenigen der Saccharase in der Hefezelle ein wenig verschieden. Die Zelle scheint eine kleine Schutzwrkg. auszuüben, welche rund 1 Temp.-Grad ausmacht. Für die Inaktivierung der isolierten Saccharase wurde eine etwas größere Temperaturkonstante A gefunden als für das Enzym in der Zelle. Die größere Stabilität der bei 25° vorbehandelten Unterhefe im Vergleich zur Oberhefe rührt nicht davon her, daß erstere Schutzstoffe enthält, welche die Inaktivierung hemmen. Denn durch Zusatz eines auf 60° erhitzten Saftes aus dieser Unterhefe wird die Stabilität der Oberhefe nicht vergrößert. Die Schutzwirkung des Rohrzuckers wurde bei verschiedenen Aciditäten bestimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 64—114. 5/10. [20/7.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Julius Zellner, *Zur Chemie heterotropher Phanerogamen. III. Mitteilung.* Die früheren Unterss. über chlorophyllarme, heterotrophe Phanerogamen (vgl. Monatshefte f. Chemie **35**. 333; C. **1914**. II. 492) werden ergänzt u. abgeschlossen. — Folgende Tabelle zeigt die Zus. der Aschen von: I. *Neottia nidus avis*, II. *Monotropa hypopitys*, III. *Cuscuta europaea*, IV. *Lathraea squamaria*, V. *Orobanche gracilis*; bei der Summe (letzte Zeile) ist der dem Cl entsprechende O in Abzug gebracht:

	I.	II.	III.	IV.	V.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	4,40	4,04	0,58	3,54	6,31
Mn_3O_4	0,52	0,13	0,23	0,24	0,65
CaO	8,00	4,32	3.27	8,60	8,54
MgO	2,61	2,14	2,72	8,73	2,17
K_2O	40,64	46,09	56,32	32,79	46,80
Na_2O	0.20	0,10	Spur	Spur	0,20
Cl	0,86	0,64	3,00	0,57	2,73
SO_3	3,90	3,20	3,05	8,68	4,01
P_2O_5	16,42	9,76	15,65	13,48	9,16
CO_2	9,43	12,91	10,61	6,51	7,71
C	1,54	4,52	3,48	1,56	2,52
SiO_2	10,96	11,87	2,62	15,20	10,26
Summe	99,30	99,58	100,86	99,77	100,45

Bestimmungen des Gesamtstickstoffs nach KJELDAHL-JODLBAUER und des löslichen Stickstoffs nach MOLLIARD (Revue gén. de Botanique, Bd. **25**) durch mehrstündiges Digerieren von 2 g Trockensubstanz mit 100 ccm sd. W., viertelstündiges Kochen nach Zusatz von 4 ccm Eg. u. 0,5 g Alaun, Filtrieren, Waschen) ergaben, daß bei allen untersuchten Pflanzen das Verhältnis des löslichen N zum Gesamt-N relativ hoch ist, aber nicht in allen Teilen; die Stengel sind, mit Ausnahme der kein anderes vegetatives Organ besitzenden Cuscuta, arm an löslichem N, sonst sind die unterirdischen, als Aufnahme- u. Speicherorgane funktionierenden Teile dieser Gewächse besonders reich an löslichen N-Verbb. Nitrate machen nur einen geringen Bruchteil der letzteren aus, ebenso cholinartige Basen; der Hauptanteil des löslichen N gehört wohl niedrigeren Abbauprodd. der Proteine, Aminosäuren und

dergleichen an. — Die Konzentrationen der Zellsäfte bei Parasit und autotropher Wirtspflanze sind trotz des oft riesigen Unterschieds im Wassergehalt nicht sehr verschieden; im allgemeinen ist die Konz., bezw. der Gehalt an osmotisch wirksamen Stoffen bei den Heterotrophen höher als bei den grünen Pflanzen.

Die Hauptergebnisse bezüglich der Biochemie des heterotrophen Phanerogamen sind folgende: Die Armut, bezw. der völlige Mangel an Chlorophyll stehen in Korrelation zu der äußeren morphologischen Beschaffenheit (weiche Konsistenz, Reduktion der Blätter etc.). Der Wassergehalt ist gegenüber den grünen Pflanzen wesentlich erhöht. Häufig sind kräftig wirkende Oxydasen vorhanden. Der Gehalt an K erscheint erhöht, der an Ca vermindert, der an Mg etwa ebenso hoch wie in grünen Kräutern; das Vorkommen von Mn dürfte mit den Oxydasen zusammenhängen. — Hinsichtlich der organischen Stoffe zeigen sich qualitativ keine besonderen Abweichungen von den grünen Pflanzen, die stoffliche Beschaffenheit der heterotrophen Phanerogamen ist wie die der Pilze in erster Linie nicht durch ihre besondere Ernährungsweise, sondern durch ihre systematische Stellung bedingt. In quantitativer Beziehung ist eine Verschiebung zugunsten der wasserlöslichen, besonders der krystalloiden, osmotisch wirksamen Stoffe zu bemerken. — Außer der Ggw. von Nitraten und der stellenweisen Anreicherung von niedrigmolekularen organischen N-Verbb. spricht das Vorkommen von Amylodextrinstärke dafür, daß die synthetischen Prozesse in den Heterotrophen langsamer oder unvollständiger erfolgen wie bei grünen Pflanzen. Im allgemeinen verläuft aber der Stoffwechsel der heterotrophen ebenso wie der der autotrophen Pflanzen. Sehr wahrscheinlich beziehen sie ihre organischen Nährstoffe in Form von Traubenzucker u. einfachen N-Verbb., die Mineralsubstanzen vorwiegend als Salze organischer Säuren und Phosphate. Bezüglich der Aufnahme singulärer Stoffe scheinen den Immunitätserscheinungen analoge Verhältnisse vorzuliegen; Orobanche Muteli nimmt aus der Tabakwurzel kein Nicotin, Lathraea squamaria aus der Wurzel von Prunus Padus kein Amygdalin auf. Der Übergang gelöster Stoffe aus der Wirt- in die Gastpflanze ist nicht als einfacher osmotischer Vorgang zu erklären. (Monatshefte f. Chemie **40**. 293—311. 30/8. [8/5.*] 1919.) HÖHN.

H. Colin, *Verwertung der Wurzel von Anthriscus sylvestris.* Die frische Wurzel enthält reduzierenden Zucker 0,96%, Saccharose 5,64%, Stärke 14,50%. Die Wurzel besitzt einen unangenehmen Geruch und ist deshalb nicht als Futtermittel zu gebrauchen. Dagegen dürfte sie zur Herst. von *Alkohol* geeignet sein. Anthriscus ist eine zweijährige Pflanze; die Wurzel muß nach dem ersten Jahre geerntet werden, da dann der Gehalt an Kohlenhydraten am größten ist. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **35**. 106—7. April-Mai-Juni 1918.) RÜHLE.

Ferdinand Kryz, *Über Farbenreaktionen des Gleditschiasamenöles und Fettspaltungsversuche mit Gleditschiasamenpulver.* Für das *Gleditschiaöl* besonders charakteristische *Farbenreaktionen* mit Alkalien, Säuren und Chlorzinklösung konnten nicht festgestellt werden. Im Gleditschia-Keimlinggewebe fand der Vf. *Katalase*, *Peroxydase* und *eine Lipase.* Die bei der Quellung des Samens auftretende Säuerung ist auf eine Lipase zurückzuführen, deren Anwesenheit der Vf. durch Fettspaltungsverss. feststellen konnte. Die Verss., die verhältnismäßig geringe *lipolytische Wrkg. des Gleditschiasamens* durch Zusatz von Säure, Manganosulfat, Nickelpulver oder einer Mischung von Manganosulfat durch Ni zu steigern, führten zu keinem Resultat. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **22**. 167—69. 1/11. 1919. Wien.) JUNG.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Gertrud Woker, *Zur Theorie der Diastasewirkung.* Gegenüber WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. **94**. 219; C. **1919**. III. 280) macht Vf. geltend, daß ihre Theorie der Diastasewrkg. unabhängig davon sei, ob der Formaldehyd Diastasemodell-

eigenschaften besitze oder nicht. Sie erhebt aber auch gegen die Ausführung der Verss. von WOHLGEMUTH, die gegen diese Eigenschaft sprechen, Bedenken. (Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1594; C. **1919**. III. 780. Vgl. ferner WOHLGEMUTH, Biochem. Ztschr. **99**. 316; C. **1920**. I. 206). (Biochem. Ztschr. **99**. 307—15. 27/11. [12/9.] 1919. Bern, Inst. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.) SPIEGEL.

Ch. Nicolle, G. Blanc und **L. Caillon**, *Über den Wert der Indolreaktion.* Die Indolrk. wird häufig zur Unterscheidung verschiedener Bakterienarten angewandt; sie ist aber nicht spezifisch, wie folgende Beobachtung zeigte: Aus dem Darminhalt von 6 Heuschrecken konnten 6 Stämme eines „Coccobacillus" herausgezüchtet werden. Alle 6 Stämme hatten den gleichen Agglutinationstiter bei der Agglutination mit dem Serum eines Kaninchens, das mit einem der 6 Coccobacillenstämme behandelt war, aber während einer der Stämme die Indolrk. gab, verhielten sich die anderen negativ. (C. r. soc. de biologie **82**. 1126—27. 8/11. 1919. Tunis, Inst. Pasteur.) ARON.

O. Svanberg, *Über die Wachstumsgeschwindigkeit der Milchsäurebakterien bei verschiedenen H-Konzentrationen.* Es wurden mit mehreren Stämmen der echten Milchsäurebakterien, und zwar sowohl mit Lactokokken als mit Lactobacillen verschiedener Herkunft, Zuwachsverss. bei gleicher Phosphatkonz., aber verschiedener Acidität angestellt. Unter den Resultaten ist hervorzuheben: Streptococcus lactis aus Milch hat ein flaches Optimum zwischen $p_H = 5,5$ und $p_H = 6,4$. Bei $p_H =$ 6,5 bis 6,8 tritt ein starker Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit ein. Bact. casei hat zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 6$ ein lang ausgezogenes Optimum. Ein steiler Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit tritt bei $p_H = 6$ bis 6,4 ein. Ähnliche Bedingungen gelten auch dem Wachstum von Bact. Delbrücki. Das Optimum der Lactokokken tangiert also gerade die Rk. der Kuhmilch ($p_H = 6,5$). Aber noch bei $p_H = 7$ bis 7,5 bis 8 sind sie imstande, sich langsam zu vermehren u. das Substrat allmählich zu säuern, um beispielsweise mit den unechten Milchsäurebakterien der Coli-Aerogenesgruppe, die zwischen etwa $p_H = 4,3$ und $p_H = 10$ wachsen, um die Herrschaft zu kämpfen. Aus dem für die Lactobacillen gefundenen, etwas größeren Säurebedürfnis erklärt sich die befördernde Wrkg. der bei natürlicher Milchreaktion schnell voranwachsenden Lactokokken auf die Entw. der Milchsäurestäbchen unter verschiedenen Bedingungen; so z. B. dem Yoghurt u. in den Käsen. Hier ist noch besonders hervorzuheben, daß in milchsäurehaltigen Medien die Lactokokken schon bei $p_H = 4,7$ erheblich geschwächt werden, die Lactobacillen nicht, so daß, wenn die Acidität durch Milchsäuregärung hervorgerufen worden ist, die Verhältnisse bei etwa $p_H = 5$ viel mehr zugunsten der Lactobacillen liegen, als wenn nur die H-Ionenkurven berücksichtigt werden. In noch höherem Grade ist dies in essigsäurehaltigen Medien der Fall, woraus die besonders günstige Einw. dieser Säure bei der Gewinnung natürlicher Reinzuchten von Bact. casei aus Kulturen, wo auch thermophile Lactokokken vorhanden sind, erhellt. Die Kulturhefen sind noch ein wenig mehr acidophil als die langstabförmigen Milchsäurebakterien. Da das Optimum der Wachstumsgeschwindigkeit der Pneumokokken nach DERNBY und AVERY (Journ. Exp. Med. **28**. 345) zwischen $p_H = 7,8$ bis 8,0, das ganze Wachstumsgebiet nur zwischen 7 bis 8,3 liegt, so ergibt sich in dieser Hinsicht ein völlig verschiedenes Verhalten von den Lactokokken, und sie als deren pathogene Vertreter anzusehen, ist von diesem Gesichtspunkte aus nicht begründet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 120—46. 1/9. [25/8.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

William Dobbinson Halliburton, Jack Cecil Drummond und **Robert Keith Cannan**, *Der direkte Ersatz von Glycerin in Fetten durch höhere polyhydrische*

Alkohole. II. Teil. *Der Wert des synthetischen Mannitolivenöls als Nahrung.* (I. Teil vgl. LAPWORTH und PEARSON, Biochemical Journ. **13**. 296; C. **1920**. II. 253.) Durch Verss. an Ratten wurde festgestellt, daß das durch Behandlung von Olivenöl mit Mannit gewonnene Prod. (l. c.) vom tierischen Organismus praktisch ebenso wie Olivenöl selbst ausgenutzt wird und auch bei längerer Darreichung keine Schädigungen hervorruft. (Biochemical Journ. **13**. 301—5. Nov. [18/8.] 1919. London, King's College, Physiol. Lab.; Cancer Hospital, Research Inst., Biochem. Dep.) SPIEGEL.

J. Fischer, *Wärme und Arbeit im tierischen Körper.* Die chemodynamische Theorie der Muskelarbeit beruht auf der Voraussetzung, daß im Muskel chemische Energie vorhanden ist. Der Muskel kann aber als Energieform nur Wärme abgeben, chemische Energie hat er nicht verfügbar. Vf. hat folgende Theorie der tierischen Kraftmaschine aufgestellt. Wärmezufuhr vom Blut zum Muskel, Wärmeentziehung auf Körperoberfläche an den Enden der Hautnerven und eine Wärmeumwandlungseinrichtung in Gestalt eines Nervmuskelaggregates, das sich vom Muskel über das Rückenmark bis zur Haut erstreckt; in ihm erfolgt die Umwandlung von Wärme in elektrische Energie, die im Muskel als Arbeit nutzbar gemacht wird. Die Funktion, Reize zu leiten, bildet nur eine Teilaufgabe der sensiblen Nerven. Was im motorischen Nerven zum Muskel wandert, ist nicht ein auslösender Reiz, der gar nichts vorfände, was er auslösen könnte, sondern elektrische Nutzarbeit, welche die Zwischenform zwischen der Wärme und der mechanischen Energie bildet. Die Nerven stellen Thermoelemente und Vorratsspeicher des Körpers dar, aus dem bei erhöhter Beanspruchung der Muskeln verbrauchsbereite elektrische Arbeit entnommen werden kann. Die Muskeln bilden Elektromotoren. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1137—39. 1/12. 1919.) BORINSKI.

Ludwig Pincussohn, *Über die Bildung der Oxalsäure im Tierkörper.* Nach Zuführung von *Nucleinsäure*, *Xanthin*, *Guanin*, *Harnsäure* und *Allantoin* wurde bei Hund und Kaninchen die Ausscheidung von Oxalsäure gesteigert, gleichzeitig, soweit diesbezügliche Bestst. vorgenommen wurden, diejenige von Allantoin verringert. Der Einfluß ist stärker bei Belichtung, besonders bei Sensibilisierung mit Eosin. (Biochem. Ztschr. **99**. 276—96. 27/11. [5/9.] 1919. Berlin, II. Mediz. Klinik der Charité.) SPIEGEL.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie. (Juli bis September 1919.)* (Vgl. Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 625; C. **1919**. III. 800.) Der Bericht wird in früherer Art für den genannten Zeitraum erstattet. (Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 929—41. 13/12. 1919. Bonn.) SPIEGEL.

Grumme, *Versuch einer Erklärung des Weges der Jodwirkung bei Dysmenorrhoe.* Vf. führt die Wrkg. des Jods bei dysmenorrhoischen Beschwerden darauf zurück, daß die Sekretion der Schilddrüse angeregt wird und nun ihrerseits, entweder direkt auf dem Blutwege oder auch unter Mitwirkung sympathischer Nervenbahnen (Plexus spermaticus), die Ovarialtätigkeit reguliert. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1188—89. 15/12. 1919.) BORINSKI.

C. Pezzi und **A. Clerc**, *Wirkung des Chinins auf das Hundeherz.* Basisches Chininchlorhydrat wurde mit der 10fachen Menge W. unter Zusatz einiger Tropfen HCl in Lsg. gebracht und hiervon Hunden pro Kilo Körpergewicht 2—3 cg intravenös injiziert. Das Chinin wirkt verlangsamend auf die Herztätigkeit und die Herzschlagfolge, lähmend auf Vagus und das nervöse System des Accelerans. Es setzt ferner die Schwellenwertsgrenze bei elektrischer Reizung herab und vermag die fibrillären Vorhofszuckungen, welche nach Nicotinvergiftung eintreten, zu unterdrücken. Da das Chinin auf die Funktionen des Herzmuskels und die Herznerven lähmend wirkt, so kann es therapeutisch zur Bekämpfung des Vorhofflimmerns und aller auf Herzüberregbarkeit beruhender Störungen mit Vorteil benutzt werden.

Infolge des Krieges waren den Vff. die deutschen Unterss. und Arbeiten, welche zu einem gleichen Ergebnis geführt hatten, unbekannt geblieben. (C. r. soc. de biologie **82**. 1129—31. 8/11*. 1919. Paris, Lab. für Physiol. und vergleichende exper. Pathologie.) ARON.

E. Löwenstein und **W. Kosian**, *Weitere Untersuchungen über die Chininausscheidung im Kaninchenharn.* (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **84**. 325; C. **1918**. I. 213.) Es wurde zunächst untersucht, ob durch Vorbehandlung des Chinins mit Pepsin oder Trypsin seine Eigenschaft, nach parenteraler Beibringung eine Verminderung der Ausscheidung von auch innerlich zugeführtem Chinin für Monate herbeizuführen, beseitigt wird. Dies ist nicht der Fall. Dagegen zeigte sich, daß die Verminderung der Chininausfuhr selbst bei parenteraler Injektion nur dann eintritt, wenn beim Kaninchen die Behandlungsdosis nicht unter 50 mg herabgeht. Ferner ergab sich, daß die mit dem Harn ausgeschiedene Chininquote dieselbe bleibt, ob nun große oder kleine Gaben benutzt werden, sei es, daß ein Gleichgewichtszustand im Sinne des GULDBERG-WAAGEschen Gesetzes angestrebt wird, oder nur ein bestimmter Bestandteil (?) des Chininalkaloids im Harn ausgeschieden wird. — Durch gleichzeitig injizierte Lösungsmittel des Chinins (Chlf., Galle) wird die Ausscheidung des Chinins verringert und verzögert, durch gleichzeitige Injektion von 2%ig. Collargollsg. die Ausfuhrmenge bei Kaninchen, die schon durch längere parenterale Vorbehandlung eine geringere Menge ausschieden, gesteigert. (Biochem. Ztschr. **99**. 236—52. 27/11. [27/8.] 1919. Wien, Staatl. Seruminst.) SPIEGEL.

A. Boquet, *Über die Wirkung intravenöser Injektionen von Gelatinehydrosolen.* Die Befunde von NOVY und P. H. DE KRUIF, daß intravenöse Injektionen 0,5%ig. Agarhydrosole beim Meerschweinchen den anaphylaktischen gleiche Erscheinungen hervorruft, werden bestätigt. Ganz ähnliches gilt für intravenöse Injektionen 1‰ig. Gelatinehydrosole beim Pferde. 30—40 ccm, mindestens aber 10 ccm in die Halsvene eines Pferdes eingespritzt, bewirken innerhalb weniger Minuten Pulsbeschleunigung, Erregung, dann Stupor, Hinstürzen usw. Nach 10 Minuten sind alle Symptome verschwunden. Die Art der Bereitung der Hydrosole, ob mit dest. W. oder physiologischer NaCl-Lsg., die Reihenfolge und Schnelligkeit der Injektionen erscheint ziemlich belanglos. Zusatz von 0,1% Citronensäure zu dem Hydrosol hebt die toxische Wrkg. auf, deren Ursache in einem mechanischen Hindernis der Blutzirkulation infolge Bildung von Embolien zu suchen ist. (C. r. soc. de biologie **82**. 1127—29. 8/11*. 1919. Inst. Pasteur.) ARON.

Fritz Scherr, *Über die Verwendung des Cycloforms in der laryngo-rhinologischen Praxis.* Cycloform, Isobutylester der p-Aminobenzoesäure, kann als ungiftiges und den Wundheilprozeß günstig beeinflussendes, sicher wirkendes Anaestheticum in der Laryngo- und Rhinologie reichliche Verwendung finden. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 40. 3 Seiten. Wien, Kaiser-Jubiläumsspital, otolaryngol. Abt. Sep. v Vf.) SPIEGEL.

J. Cornides, *Über Cycloform.* Cycloform wirkt zugleich mild antiseptisch und austrocknend und örtlich, u. zwar für längere Zeit, anästhesierend, ist dabei reizlos u. ungiftig. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 40, 2 Seiten. Wien, Krankenhaus Rudolfstiftung, Chirurgische Abt., Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Hans Oppenheim, *Das Spumanverfahren in der gynäkologischen Praxis.* Bericht über im allgemeinen günstige Erfolge mit „Styli Spuman", (Hersteller: Chem.-pharmaz. Fabrik Luitpoldwerk München), bei vielerlei Arten vaginaler, cervicaler und urethraler Katarrhe, sowie bei entzündlichen Erkrankungen im Beckenbindegewebe, der Parametrien, des Uterus und der Adnexe. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1139. 1/12. 1919. Berlin-Steglitz.) BORINSKI.

Willy Bender, *Die Variolabehandlung mit Kaliumpermanganat.* Bericht über

sehr günstige Erfahrungen mit der $KMnO_4$-Methode zur Behandlung der Variola. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1160—62. 8/12. 1919. Breslau, Med. Abt. d. städt. WENZEL-HANCKE-Krankenhauses.) BORINSKI.

R. Weiser, *Stomatologische Erfahrungen mit Ortizon.* Bei Behandlung von Kieferschußverletzungen und größeren Wundflächen wurden mit gutem Erfolge Ortizonstifte, bezw. -pulver benutzt. Ortizonkugeln (2 Stück in $^1/_2$ Glase W. gel.) üben sehr kräftige desodorierende und hinreichend desinfizierende Wrkg. auf die Mundschleimhaut aus, ohne zu ätzen. (Wien. med. Wchschr. **1918**. Nr. 27, 2 Seiten. Wien, Reservespital Nr. 17, Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

V. Hanke, *Ortizon in der Ophthalmologie.* Auch in der Augenheilkunde lassen sich die Ortizonstifte in vielfacher Art erfolgreich verwenden. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 27, 2 Seiten. Wien, Garnisonspital Nr. 1, Ophthalmol. Abt., Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Friedrich Friedlaender, *Erfahrungen über Ortizon.* Die verschiedenen Formen der Ortizonanwendung (vgl. auch vorst. Reff.) werden besprochen und empfohlen, als besonderer Vorteil die blutstillende Wrkg. nicht nur bei Granulationsblutungen, sondern auch bei frischen Wunden hervorgehoben. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 27, 2 Seiten. Wien, Wilhelminenspital, Chirurg. Abt., Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

R. Matzenauer, *Über Novasurol.* (Vgl. ZIELER, Münch. med. Wchschr. **64**. 1257; C. **1917**. II. 698.) Die günstigen Erfahrungen werden im allgemeinen bestätigt. Die Einspritzungen sind verhältnismäßig schmerzlos, jedenfalls viel weniger schmerzhaft, als solche von Asurol. Sonstige unangenehme Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 12, 3 Seiten. Graz, Dermatol. Univ.-Klinik, Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

S. Ehrmann, *Über die klinische Verwendbarkeit des Novasurols zur Syphilisbehandlung.* Novasurol läßt schnell Wrkg. erkennen und wird sehr gut vertragen, so daß es eine längere Behandlung auch in solchen Fällen gestattet, wo Intoleranz gegen Hg besteht, ferner bei Personen mit Erkrankungen innerer Organe, wie Tuberkulose. Besonders wird es empfohlen, um bei Kranken, die nur im Beginn gegen starke Dosen von Hg intolerant sind, die Kur einzuleiten. Sehr gut eignet es sich auch zur kombinierten Behandlung mit Salvarsan. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 12, 3 Seiten. Wien, Allg. Krankenh., II. Dermatol. Abt., Sep. v. Vf.) SPIEG.

Paul von der Porten, *Über Hg-Spritzkuren in der ambulanten Behandlung. Novasurol* ist entsprechend seinem höheren Hg-Gehalt den anderen l. Hg Präparaten überlegen, dabei auch von nachhaltiger Wrkg., da sein Hg langsamer ausgeschieden wird. In genügenden Mengen angewandt, leistet es annähernd dasselbe, wie die Schmierkur, besonders wenn man nach 20 Injektionen von jenem noch eine oder zwei Kalomelinjektionen folgen läßt. Im allgemeinen wird es vorzüglich vertragen. (Dermatol. Zentralbl. **22**. Nr. 10. 4 Seiten. 10/1. Hamburg, Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

J. Hoppe und **K. Seegers**, *Über Dijodyl und Jodausscheidung.* Bericht über die Aufnahme und Dauer der Ausscheidung des Jods nach Verabreichung von Dijodyl. Dijodyl (Hersteller: J. D. RIEDEL, Berlin-Britz), ist Ricinstearolsäuredijodid, das einen Jodgehalt von etwa 46—48% hat. Es gelangt in Tabletten in den Handel, die 0,3 g Dijodyl enthalten. Die Tabletten sind anscheinend unbegrenzt haltbar, ohne sich zu zersetzen, und auch beim Zerkauen völlig geschmacklos. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1164. 8/12. 1919. Chem. Lab. d. Landesheilanstalt Uchtspringe.) BORINSKI.

W. Kretschmer, *Über Cignolin.* Das so bezeichnete Dioxyanthranol wird sehr gut vertragen u. hat sich in den bisher behandelten Fällen von Psoriasis, Herpes tonsurans und verschiedenen Ekzemen bewährt. In sehr veralteten Fällen von Psoriasis führten $2^1/_2$—5%ig. Salben oder Pasten, besonders in Verb. mit der

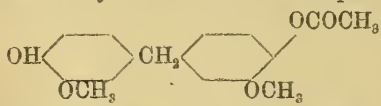
Arsentherapie, zum Erfolge, in jungen genügten schon $^1/_2$ %ig. Lsgg. in Bzl., um in wenigen Tagen die Erscheinungen zum Verschwinden zu bringen. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 37. 2 Seiten. Wien, Univ.-Klinik für Geschlechts- u. Hautkrankheiten. Sep. v. Vf.) Spiegel.

R. Polland, *Der Chrysarobinersatz „Cignolin“.* (Vgl. Kretschmer, Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 37; vorst. Ref.) Vf. erzielte gute Erfolge, als er Cignolin an Stelle von Chrysarobin in Form der Dreuwschen Salbe benutzte, wobei der Gehalt, nach der Intensität der Krankheit und der Empfindlichkeit des Patienten zu bemessen, im allgemeinen nur $^1/_5$ des Chrysarobingehaltes zu sein braucht, um gleiche Wrkg. zu erzielen. Dabei reizt Cignolin weniger, färbt weniger, greift auch die Wäsche nicht so stark an und ist sicher für die Augen weniger unangenehm. Selbst bei einer mißbräuchlichen Anwendung großer Mengen traten keinerlei Vergiftungserscheinungen durch Resorption, vor allem keine Nierenreizung ein, sondern nur ganz oberflächliche Hautentzündung. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 37. 4 Seiten. Graz, Dermatolog. Klinik. Sep. v. Verf.) Spiegel.

v. Cube, *Über unsere Erfahrungen mit Ristin bei Krätze.* Auf Grund der Erfahrungen an rund 550 Patienten wird Ristin als prompt wirkendes, reiz- und geruchloses Krätzemittel empfohlen, das den ausländischen Mitteln Perubalsam und Styrax durchaus gleichwertig, dabei in der Anwendung angenehmer ist. (Med. Klinik **1919**. Nr. 9. 2 Seiten, Weingarten, Reservelazarett II. Sep. v. Vf.) Spiegel.

Franz Jaeger, *Ist das Tenosin ein brauchbarer Secaleersatz?* Wenn auch die im Schrifttum vorhandenen Berichte über dieses aus p-Oxyphenyläthylamin und β-Imidazolyläthylamin bestehende Präparat einander teilweise widersprechen, so kann es Vf. auf Grund eigener Erfahrungen in 250 Fällen in der Nachgeburtsperiode, bei denen es nur achtmal versagte, als brauchbaren Ersatz von Secale bezeichnen. (Zentralbl. f. Gynäkol. **1919**. Nr. 29. 4 Seiten. München, Mütterheim des Vereins Mutterschutz. Sep. v. Vf.) Spiegel.

Hans Hirschfeld, *Euguform, ein neues Desodorans.* Euguform ist ein teilweise acetyliertes Kondensationsprod. aus Guajacol u. Formaldehyd u. entspricht in seiner Zus. der nebenstehenden Formel. Es ist ein graubraunes, geruchloses Pulver, das sich als Desodorans bei übelriechenden Krebsgeschwüren gut bewährt hat.



(Hersteller: Chem. Fabrik Güstrow.) (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1189. 15/12. 1919. Berlin, Univ.-Inst. f. Krebsforschung an der Charité.) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

H. Guggenheimer, *Vergleichende Untersuchungen über Stickstoffausscheidung kranker Nieren mittels Harnstoffbelastung und Ambardscher Konstante.* Die Best. der Ambardschen Konstante lieferte meist Ergebnisse, die mit denen des Stoffwechselversuchs mit Harnstoffbelastung gut übereinstimmten. Das Verf. gestattet außerdem, die N-Retention schon im ersten Stadium, wo der Titer des Bluthanstoffs noch keine merkliche Erhöhung zeigt, zu erkennen. (Biochem. Ztschr. **99**. 297—306. 27/11. [11/9.] 1919. Berlin, III. Mediz. Klinik d. Univ.) Spiegel.

Else Hirschberg und **H. Winterstein**, *Stickstoffsparende Substanzen im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **105**. 1; C. **1919**. III. 446.) Vff. untersuchten den Einfluß, den verschiedene N-haltige und N-freie Substanzen auf den N-Umsatz des isolierten Froschrückenmarks im Ruhe- u. Reizstoffwechsel auszuüben vermögen. Entweder wurde der N-Gehalt der einen Hälfte des isolierten Froschrückenmarks sogleich und der der anderen nach entsprechend langem Verweilen in der auf ihre Wrkg. zu untersuchenden Lsg. festgestellt und der so ermittelte N-Verbrauch mit dem normalerweise bei Aufenthalt in physio-

logischer NaCl-Lsg. zu beobachtenden verglichen, oder es wurde der N-Umsatz bei der einen Hälfte des Rückenmarks in gewöhnlicher physiologischer NaCl-Lsg., bei der anderen in NaCl-Lsg. unter Zusatz der betreffenden Substanz unter sonst gleichen Bedingungen untersucht und die absol. Größe des N-Verbrauches aus dem durchschnittlichen Anfangsgehalt berechnet. Es ergab sich bei Zusatz verschiedener anscheinend unschädlicher Stoffe eine Verminderung des N-Umsatzes. Die N-Ersparnis durch Dextrose (0,5%) betrug im Ruhestoffwechsel etwa 30%, im Reizstoffwechsel etwa 80%. Galaktose (0,5%) ist nur von geringem Einfluß, trotzdem sie im Ruhestoffwechsel am stärksten umgesetzt wird und auch die größte Fettersparnis bedingt. Froschblutserum, Hühnereiweiß (0,1—1%), $(NH_4)_2SO_4$ (0,01%), Glycerinammoniumphosphat (0,1%), Glykokoll (0,02%), Alanin ($^1/_{1000}$—$^1/_{50}$-n.), Tyrosin ($^1/_{1000}$—$^1/_{500}$-n.), Cystin ($^1/_{1000}$-n.), Phosphatide (Lecithin, Protagon) und Cerebrin erwiesen sich als wirksame Eiweißsparer. Alanin und Cerebrin erwiesen sich besonders wirksam. Letzteres vermochte den Ruheumsatz des Rückenmarks auf 10 bis 20% des normalen Wertes herabzudrücken. Die Lipoide nehmen mithin anscheinend wichtigen Anteil an dem Stoffwechsel der Nervenzentren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 9—20. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

Else Hirschberg und **H. Winterstein**, *Fettsparende Substanzen im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 9; vorst. Ref.) Es zeigte sich, daß ebenso wie Zucker auch Aminosäuren, Phosphatide und Cerebroside eine Ersparnis an Fettsubstanzen bewirken, die jedoch im allgemeinen geringer ist als die durch die gleichen Stoffe bedingte Ersparnis an N-haltigen Gewebssubstanzen, woraus hervorgeht, daß es sich bei diesen außer um eine Erparnis von Lipoiden auch um eine solche von Eiweiß handelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 21—23. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Else Hirschberg, *Die Verwertung von „Calorose“ im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane.* Calorose ist ein durch Kochen von Rohrzucker mit Weinsäure hergestellter dicker Sirup, der 73% Invertzucker (Dextrose und Lävulose zu gleichen Teilen) einige % Rohrzucker und ca. $^1/_4$% weinsaures Na enthält. Die Prüfung des Präparates auf den Stoffwechsel des isolierten Froschrückenmarks ergab, daß es zwar insofern als Ersatz für Traubenzucker zu dienen vermag, als es von den nervösen Zentralorganen umgesetzt wird und den Umsatz N-haltiger Gewebssubstanzen vermindert, daß aber seine Verwertbarkeit im Ruhe- und Erregungsstoffwechsel beträchtlich hinter jener der reinen Monosaccharide, vor allem des Traubenzuckers zurückbleibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 24—27. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Else Hirschberg und **H. Winterstein**, *Über den Stoffwechsel des peripheren Nervensystems.* Vff. verfolgten mit den in den früheren Mitteilungen (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 9 ff.; vorst. Reff.) auf das Zentralnervensystem angewandten Methoden am Froschischiadicus den im Ruhe- u. Reizstoffwechsel zu beobachtenden Zuckerverbrauch in der umgebenden Lsg., sowie den Umsatz an „Fettstoffen“ und an N-haltigen Substanzen im Gewebe und die Beeinflussung des N-Verbrauchs durch Zufuhr von Stoffen. Es zeigte sich, daß auch der N. Ischiadicus wie das isolierte Froschrückenmark in der umgebenden Lsg. einen Zuckerverbrauch bedingt und Fett- und Eiweißsubstanzen des eigenen Gewebes konsumiert; sämtliche Vorgänge werden auch hier durch elektrische Reizung gesteigert. Galaktose wird in der Ruhe, Glucose bei Reizung am meisten umgesetzt, welch letztere auch hier die größte Ersparnis im N-Umsatz zu bewirken vermag. Alanin, Lecithin, Protagon und Cerebrin erwiesen sich hier ebenfalls als die besten N-Sparer. Die zwischen dem Stoffwechsel des peripheren und des zentralen Nervensystems feststellbaren Unterschiede sind somit quantitativer Natur, indem der erstere um etwa $^1/_8$—$^1/_9$ hinter jenem des letzteren zurückbleibt. Nimmt man an, daß das Froschrückenmark

zu ungefähr gleichen Teilen aus grauer und weißer Substanz besteht, und daß die chemischen Prozesse in der letzteren mit jenen im peripheren Nerven übereinstimmen, so würde sich ergeben, daß der Stoffwechsel der grauen Substanz etwa 2 bis 3-mal so groß ist, wie der der weißen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 27—37. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

H. Zeehuisen, *Über den Zusammenhang bei Riechstoffen zwischen der elektrischen Aufladung bei Verstäubung und der Geruchsintensität.* Vf. hat die elektrische Aufladung bei Verstäubung für Riechstoffe einer Anzahl Saponine und Antipyretica untersucht. Die Riechstoffe zeigen dabei die stärkste Aufladung. Die Wasserlöslichkeit hat einen großen Einfluß, insofern nur einigermaßen l. Substanzen Ladungen annehmen. Die suspendierten Teilchen sind in dieser Beziehung wirkungslos. Die Alkaloide zeigen die Erscheinung auch, aber sehr viel schwächer als die drei übrigen besprochenen Gruppen, da ihre Löslichkeit nur eine geringe ist. In homologen Reihen gehen Geruch und Aufladung bei der Verstäubung einander parallel. Ein derartiger Vergleich wurde auch an 26 aus verschiedenen Körpergruppen willkürlich herausgegriffenen Riechstoffen durchgeführt. Die Lsgg. wurden so weit verd., daß sich bei der Zerstäubung gerade noch eine Ladungsaufnahme nachweisen ließ. In einem Geruchsmesser gaben diese Lsgg. nur einen sehr schwachen Geruchseindruck, der sich durch Best. der Reiz-, bezw. Empfindungsschwelle quantitativ beurteilen ließ. Im allgemeinen fällt die Grenze der Wahrnehmbarkeit des Geruches u. der Wahrnehmbarkeit der Ladung zusammen. Vf. vermutet, daß sowohl die Geruchsintensität wie die Ladungserscheinung von der Flüchtigkeit der Stoffe wie der Erniedrigung der Oberflächenspannung des W., welche sie hervorrufen, abhängt. Dies wird durch eine Tabelle belegt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 11—14. 31/5. 1919.) Byk.

H. Chabanier, *Ein experimentelles Kriterium des Diabetes: die kritische Glykämie.* Im Anschluß an seine Befunde über den Zusammenhang von Blutzuckerspiegel und Acetonurie (C. r. soc. de biologie **82**. 1108; C. **1920**. I. 179) bezeichnet Vf. als „*kritische Glykämie*“ die untere Grenze des Blutzuckergehaltes, bei welcher der Kohlenhydratstoffwechsel noch normal verläuft. Die „kritische Glykämie“ des Diabetikers liegt erheblich höher als die des normalen Menschen; beim Gesunden stellt sich Acetonurie bei einem Blutzuckergehalt von 0,80—0,85 ein, beim Diabetiker wurde Acetonurie bei einem Blutzuckergehalt von 1,20 bis aufwärts zu 7,50 beobachtet. Aus der Höhe der „kritischen Glykämie“ kann man auf die Schwere eines Diabetes schließen. Durch Verfolgung der „kritischen Glykämie“ kann man den Verlauf der Stoffwechselstörung, und die Wirkung eines Medikamentes oder den Einfluß einer Diät auf die Stoffwechselstörung beurteilen. Im einzelnen geht man praktisch folgendermaßen vor: Man setzt den Kranken auf kohlenhydratreiche Kost und stellt fest, daß kein Aceton ausgeschieden wird. Nun vermindert man allmählich die Kohlenhydrate, und sobald Aceton im Urin auftritt, bestimmt man den Blutzuckerspiegel: Dieser Wert ist die „kritische Glykämie“. (C. r. soc. de biologie **82**. 1121—23. 8/11*. 1919.) Aron.

Max Stoß, *Das weiße Blutbild bei chronischer Malaria mit besonderer Berücksichtigung der Monocyten.* Bei chronischer Malaria tertiana trat schon einen Tag vor dem zu erwartenden Anfall eine absol. Vermehrung der Monocyten auf etwa 1000 im Kubikmillimeter auf. Nach mehreren aufeinanderfolgenden Anfällen trat kurzdauernde neutrophile Leukopenie auf, eine neutrophile Leukocytose setzte schon am zweiten Tage nach dem Anfall ein. Die nach dem Anfall auftretende Lymphocytose von etwa 5000 in 1 cmm hielt nur ca. eine Woche an. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle waren die Gesamtleukocyten erhöht, ebenso die Monocyten; beides wird als Rk. des funktionstüchtigen myeloischen Systems aufgefaßt. Die Plasmodienträger zeigten nur mäßige Monocytose, 7,9% absol. 731.

(Berl. klin. Wchschr. 56. 1135—37. 1/12. 1919. Nürnberg-Ludwigsfeld, ehemalige Malariastation d. Reservelazarett.) BORINSKI.

Le Fèvre de Arric, *Wirkung kolloidaler Metalle auf das Diphtherietoxin.* Der Einfluß kolloidaler Lsgg. von Ag, Au, Pt, Mn und Fe auf das Diphtherietoxin wurde im Reagensglas und im Tierversuch studiert. Während diese kolloidalen Metalle, wenn sie Meerschweinchen getrennt vom Toxin injiziert werden, wirkungslos sind, kann man eine deutliche toxinzerstörende Wrkg. nachweisen, wenn man Toxin und kolloidales Metall erst im Reagensglas 1 Stde. aufeinander einwirken läßt und dann das Gemisch Meerschweinchen einspritzt. Die kolloidalen Lsgg. von Au, Pt und Ag sind auch hierbei ohne wesentliche Wrkg., die des Fe und besonders das Mn zeigen aber eine deutliche Herabsetzung der Aktivität des Diphtherietoxins. (C. r. soc. de biologie **82**. 1143—44. [11/10*.] 8/11. 1919. Brüssel, Univ.-Inst. f. Therapie.) ARON.

H. Bechhold, *Eine Ultrafiltrationsstudie mit Diphtherietoxin und -toxon.* Verss., in denen nach teilweiser Filtration eines Toxin-Antitoxingemisches durch das 2,5 und 3%-Ultrafilter in Filtrat und Rückstand die Konzz. an Toxin, Toxon und Eiweiß verglichen wurden, zeigen, daß für Eiweiß keine merklichen Verluste eintraten, die Veränderungen also auf reine Filterwrkg. zurückzuführen sind, daß auch beim Toxon keine oder nur geringe Verluste eintraten, beim Toxin hingegen bedeutende, in erster Linie auf dessen stärkere Adsorbierbarkeit zurückzuführende. (Arbeiten aus d. Inst. f. experim. Therapie und dem GEORG-SPEYER-Hause zu Frankfurt a. M. 7. 27—32. 1919. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Ludwig Neufeld, *Über ein hämolytisches Phänomen des Harns bei chronischer Nephritis.* In dem Harn eines syphilitischen Nephritikers wurde eine stark wirksame, hämolytische Substanz festgestellt. Hammelblut, dem Harn zugesetzt, wurde, auch noch bei Verdünnung des Harns mit physiologischer Kochsalzlsg., gelöst, während der Harn andere Blutarten (Menschen-, Meerschweinchen-, Kaninchenblut) nicht zu verändern vermochte. Ebenso wie dem Hammelblut zeigte er sich nur dem artverwandten Rinderblut giftig. Die weitere Unters. dieser hämolytisch wirksamen Substanz ergab, daß dieselbe völlig hitzebeständig ist, sogar das Kochen verträgt. Sie ist ferner dialysabel und läßt sich durch A., Ä., Chlf. nicht extrahieren. Im vorliegenden Falle erwies sich die Substanz noch in einer Verdünnung von 1 : 4 giftig. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1159—60. 8/12. 1919. Posen, Med.-diagnost. Inst. von Dr. L. NEHFELD.) BORINSKI.

Theodor Zlocisti, *Zur Theorie des Schwarzwasserfiebers.* Das bisherige Material gestattet den Zweifel, ob für alle Schwarzwasserfälle eine einheitliche Genese möglich ist. An einem Sonderfall wird gezeigt, daß die Theorie, das Schwarzwasserfieber auf eine Chininschädigung zurückzuführen, nicht anwendbar ist; daß vielmehr das Schwarzwasserfieber auch als eine schwache Form der Malariainfektion aufzufassen ist. In solchen Fällen wirkt Chinin als kausale, weil plasmodientötende Therapie. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1157—59. 8/12. 1919. Berlin-Südende.) BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

Heinrich Puchner, *Die „Hysteresis" wässeriger Lösungen humoser Böden.* Auffassung der Hysteresis in einem weiteren Sinn: Als das Gesamtergebnis der fortlaufenden Einww. der heterogenen Bestandteile von Lsgg. und Suspensionen aufeinander. Dazu gehört z. B. die Verschiedenheit des Auskrystallisierens auf Präparatengläsern der krystallinen Bestandteile aus den Extrakten humoser Böden, je nachdem diese Extrakte frisch bereitet oder vorher längere Zeit gestanden hatten. Die Möglichkeit der Erklärung durch Absetzung von Kolloiden beim Stehen wird angedeutet. (Kolloid-Ztschr. **25**. 196—207. Nov. [9/6.] 1919. Weihenstephan.) LIESEG.

Sven Odén, *Die Huminsäuren. Chemische, physikalische und bodenkundliche Forschungen.* Verss. einer chemischen Theorie im Gegensatz zu der bis jetzt vorherrschenden kolloidchemischen. Die Humussäure ist eine vierbasische, mittelstarke Säure, in W. swl., aber leicht kolloidale Lsgg. gebend. Die Formel $(HOCO)_4C_{60}H_{52}O_{24}$ steht in keinem Widerspruch zu den analytischen Befunden verschiedener Forscher, doch ist ihr keine besondere Bedeutung beizumessen. Vf. benutzt deshalb die Formel $H_4(R_{Hum})$, wobei R_{Hum} etwa einem Radikal $C_{64}H_{52}O_{32}$ = 1332 entspricht. Die Salze der Alkalien (einschließlich Li) sind l., sämtliche andere dagegen wl. Ein sehr schwacher Lichtkegel bei der ultramkr. Unters. der Alkalisalzlgg. deutet auf ein hohes Mol.-Gew. hin. Diese Lsgg. diffundieren gut und werden von Tierkohle oder $BaSO_4$ nicht adsorbiert.

Das Vorhandensein einer Schutzkolloidwrkg. auf Tone wird bestätigt. (Kolloidchem. Beihefte **11**. 75—260. 1/11. [12/3.] 1919. Upsala, Chem. Univ.-Lab.) LIESEG.

Reichsausschuß für Öle und Fette. *Zur Frage des Anbaues und der Akklimatisation der Soja in Deutschland.* Auf Veranlassung des Reichsausschusses wurden an verschiedenen Orten Deutschlands Sojaanbauverss. angestellt. Die Ergebnisse waren derart, daß wenig Aussicht besteht, die Sojabohne durch Züchtungsarbeiten so frühreif und ertragsfähig zu gestalten, daß sie wenigstens in den günstigsten Teilen Deutschlands mit Erfolg angebaut werden könnte. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **26**. 113—15. 10/8. 1919.) SCHÖNFELD.

O. Lemmermann, *Gerstendüngungsversuche.* (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **59**. 1283. 10/12. 1919. — C. **1920**. I. 165.) RAMMSTEDT.

F. Bibliographie.

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum, physikalisch-chemische und physikalische Methoden. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1919. gr. 8. XI u. 310 SS. mit 287 Figuren. Mark 16.

Arends, G., Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. 5., vermehrte Auflage, neu bearbeitet von **O. Keller**. Berlin 1919. kl. 8. X und 548 SS. Halbleinenband. Mark 18.

Arendt, R., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie u. Mineralogie. 14. Auflage, bearbeitet von **L. Dörmer**. Leipzig 1919. 8. VI u. 154 SS. mit 1 colorierten Tafel u. 145 Figuren. Gebunden. Mark 4.

Armstrong, E. F., The simple Carbohydrates and Glucosides. 3. edition. London 1919. X and 239 pg. cloth. (12 s. 6 d.)

Arnold, C., Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen. 15. Auflage. Leipzig 1919. 8. XI u. 626 SS. mit 32 Figuren. Halbleinenband. Mark 16.

Barnett, E. de B., Explosives. London 1919. 8. XVI and 241 pg. cloth. (12 s. 6 d.)

Boltzmann, L., Populäre Schriften. 2. Auflage. Leipzig 1919. 8. VI u. 440 SS. Mark 16.

Enthält u. a.: Der 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie; Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft; Entwicklung der Methoden der theoretischen Physik in neuerer Zeit; Gedächtnisreden auf KIRCHHOFF, STEFAN, LOSCHMIDT.

Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. Bearbeitet in Gemeinschaft mit **A. Darapsky**. 14. Auflage. Braunschweig 1919. 8. II u. 672 SS. Mark 13.

Schluß der Redaktion: den 19. Januar 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 7. 18. Februar.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Leonor Michaelis und **Peter Rona**, *Die Adsorbierbarkeit der sog. oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien.* Zum indirekten Beweis, daß die Kohle ein in spezifischer Weise hohes Adsorptionsvermögen gegen C-reiche Nichtelektrolyte besitze, daß diese sogenannte Adsorption also doch irgendwie chemisch zustande komme, wurden Adsorptionsverss. mit Tributyrin, Heptyl- u. Octylalkohol (als Nichtelektrolyten) auf SiO_2, amorphem Si, $Fe(OH)_3$, MnO_2, $BaSO_4$, $CaCO_3$, Kaolin angestellt. Entweder wurden diese „oberflächenaktiven" Nichtelektrolyte gar nicht oder nur spurenweise adsorbiert. Nur auf Talk war die Adsorption etwas deutlicher. Alle standen jedenfalls außerordentlich stark hinter der Kohle zurück. (Kolloid-Ztschr. 25. 225—29. Dez. [22/7.] 1919. Berlin, Biol. Lab. d. Städt. Krankenhauses am Urban.) LIESEGANG.

Toni von Hagen, *Über das Zusammenschweißen fester Pulver durch Druck.* Es sollte untersucht werden, in welcher Weise die Eigenschaften von Preßkörpern aus reiner gepulverter anorganischer Substanz von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials, sowie von den Versuchsbedingungen abhängen; ferner, ob es möglich ist, den Preßvorgang mit verwandten physikalischen Eigenschaften in Verb. zu bringen und die gemachten Beobachtungen einheitlich zu deuten. Es wurde eine größere Anzahl chemisch und krystallographisch definierter Stoffe, die durch ein Sieb von 25 Maschen/qmm hindurchgesiebt waren, in einer Schraubenpresse mit einem Drucke von 500 kg/qcm zu zylindrischen Körpern von etwa 0,15 g Gewicht zusammengepreßt. Die so erhaltenen Preßkörper lassen sich ihrem Aussehen nach als nicht preßbar, pulvrig, glatt, homogen oder plastisch bezeichnen. Zur Best. eines quantitativen Maßes für die Festigkeit der Preßkörper wurde ein App. gebaut, der die Messung des Drucks bis etwa 230 kg/qcm gestattete, der zum Zertrümmern der Preßkörper notwendig war. Für widerstandsfähigere Preßkörper wurde die Härte mittels eines Sklerometers gemessen. Festigkeit und Aussehen der Preßkörper hängen von folgenden Umständen ab: Chemisch und krystallographisch zusammengehörige Stoffe ergeben gleiches Aussehen und gleiche Festigkeit. Die Preßbarkeit wird vom F. des Stoffes beeinflußt, und zwar entspricht einem höheren F. eine geringere Preßbarkeit. Die Preßbarkeit nimmt mit steigender Härte (nach MOHS) rasch ab. Stoffe der Härte 1—1,5 ergaben plastische, 1,5—2,5 homogene, glatte oder pulvrige Preßkörper. Von der Härte 2,5 an nimmt die Preßbarkeit schnell ab und hört über Härte 5 ganz auf. Das SPRINGsche Ergebnis, daß Feuchtigkeit die Preßbarkeit anorganischer Salze befördert, konnte bestätigt werden. Die Menge des konstitutionell gebundenen W. beeinflußt die Preßbarkeit nicht in gesetzmäßiger Weise. Die Festigkeit der pulvrigen und glatten Preßkörper hängt von der Korngröße ab und wächst mit kleinerem Korn. Zusätze von gut preßbarer zu schlecht preßbarer Substanz erhöhen stets die Festigkeit von Preßkörpern aus letzterer. Die Preßbarkeit gemischter Stoffe ist keine additive Eigenschaft, indem die Festigkeitskurve für Preßkörper aus zwei Stoffen in verschiedener Zusammensetzung konvex oder konkav gegen die Abszisse gebogen ist.

Es wurden ferner Preßkörper aus bestimmtem Korn von 0,5 g Gewicht mit Drucken von 560—9800 kg/qcm hergestellt. Aussehen, Härte und D. der erhaltenen

Preßkörper sind Funktionen des Drucks. Die D. steigt für pulverige und glatte Körper mit dem Druck linear an, bis sie der D. der Substanz nahegekommen ist, und zugleich das Aussehen des Körpers homogen wurde. Die Dichtekurve biegt dann scharf um und verläuft schließlich nahezu parallel zur Abszisse. Auch Aussehen und Härte ändern sich nach dem Erreichen des homogenen Zustandes nicht mehr.

Zur Erklärung der Natur des Preßvorgangs wurde die Plastizität der Krystalle herangezogen. Zwischen Preßbarkeit und Plastizität ist ein weitgehender Parallelismus vorhanden. Der homogene Zustand wird durch lückenloses Aneinanderlegen der einzelnen Krystalle erzeugt und steht im engsten Zusammenhange mit dem festen Zustande; so wurde das Aussehen und die Härte der homogenen Preßkörper durch Steigerung des Drucks nicht, und die D. nur in geringem Maße geändert. (Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 375—86. 1/12. [28/7.] 1919. Physik.-Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) J. Meyer.

G. Weissenberger, *Zur Nomenklatur der Kolloide.* Gewöhnlich wird nicht allein das Prod. des Gelatinierungsvorganges als Gel bezeichnet, sondern auch das Prod. des Koagulationsvorganges. Letzteres kann aber hinsichtlich des Dispersitätsgrades jenseits der für Kolloide festgehaltenen Grenzen liegen. Das Koagulationsprod. werde daher besser mit Koagel bezeichnet. (Kolloid-Ztschr. **25**. 230. Dez. [29/7.] 1919. Wien, Lab. f. anorg. Chem. d. techn. Hochsch.) Liesegang.

Eduard Richter, *Bemerkenswerte übereinstimmende kolloide Metallreaktionen, Spektralanalyse und Blutfarbstoff.* Durch Mischen von Lsgg. von Adrenalin oder Alloxan, Tannin, Dimethyl-p-phenylendiamin mit $AuCl_3$-Lsg. kann man rote oder blaue Goldsole herstellen. „Auch andere Metalle, wie Silber, Uran, Cer, Lanthan, Didym, Thor und vor allem Platinchlorid, geben Farbänderungen ähnlichen Charakters“. Daraus geht hervor, daß gewisse Diamine eine besonders starke Reduktionskraft haben und wahrscheinlich mit den Reduktionskörpern der Aminogruppen im Tierorganismus auf gleiche Stufe zu stellen sind. Aber auch gewisse Oxygruppen vermögen derartige Reduktionen hervorzurufen. Offenbar beruht die Wrkg. vieler Anaesthetica auf ihrer Reduktionswrkg. im Körper. Die roten Sole zeigen bei der Spektroskopie Adsorptionsstreifen in Gelb u. Grün, die braunen dagegen im Violett. (Kolloid-Ztschr. **25**. 208—11. Nov. [18/7.] 1919. Hamburg.) Liesegang.

K. Arndt, *Die Elektrochemie.* Bericht über die Jahre 1916—1918. (Chem. Ind. **42**. 353—79. 25/11. 403—28. 10/12. 1919. Charlottenburg.) Jung.

M. Blaschke, *Die Fortschritte der Photochemie im Jahre 1918.* (Vgl. Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **14**. 43; C. **1919**. I. 502). Fortschrittsbericht. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **15**. 89—98. 1/11. 1919.) Pflücke.

C. W. Waidner, E. F. Mueller und **Paul D. Foote**, *Standard-Temperaturskala.* Nach einleitender Erwähnung der ersten internationalen Temperaturskala (Wasserstoffskala) werden die von den (nationalen) physikalischen Anstalten in den letzten Jahren gemachten Vorschläge für eine internationale Skala im Intervall —40 bis +1100°, sowie die für die Temperaturskala oberhalb 1100° als Fixpunkte in Betracht kommende Best. der FF. des Pd und Pt und die Bestst. des F. von W an Hand der einschlägigen Literatur eingehend besprochen. Die durch das Bureau of Standards angewandte Standardtemperaturskala ist im Intervall von —40 bis +450° fixiert durch das Platinwiderstandsthermometer, geeicht in Eis, Wasserdampf und Schwefeldampf (444,6°), im Intervall 450—1100° durch die Fixpunkte (E. E. von Sb, Ag, Au und Cu); die Interpolation zwischen diesen Punkten wird durch das Thermoelement (Pt, Pt 90—Rh 10), geeicht auf 2 dieser Fixpunkte (gewöhnlich Sb und Cu) und auf Zn, bestimmt. Die Temperaturskala oberhalb 1100° ist basiert auf der Extrapolation des Gesetzes von Wien (oder Planck) mit

Anwendung des F. von Au (1063°). (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2051—63. Sept.) DITZ.

C. E. Mendenhall, *Fundamentalgesetze der Pyrometrie.* Diese werden ausführlich erörtert. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2125—33. Sept.) DITZ.

A. G. Worthing, *Strahlungsvermögen und Temperaturen von nicht schwarzen Körpern.* Nach Besprechung der theoretischen Verhältnisse auf Grundlage des KIRCHHOFFschen u. des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes werden das Wesen der Strahlungspyrometrie und die Methoden für die Ermittlung des Strahlungsvermögens u. der Strahlungstemp. eingehend erörtert, u. wird auf die Wichtigkeit solcher Unterss. für wissenschaftliche und technische Zwecke hingewiesen. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1895—1927. Sept.) DITZ.

Edward P. Hyde, *Die hohe Temperaturskala und ihre Anwendung für die Messung der wahren Temperatur und der Glühfarbentemperatur.* Die Grundlagen für die Best. und die Beziehungen zwischen diesen Tempp., sowie die Bedeutung der Ermittlung der scheinbaren Temp. eines schwarzen Körpers werden erörtert. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1969—74. Sept.) DITZ.

B. Anorganische Chemie.

Alfred Stock, *Einige Nomenklaturfragen der anorganischen Chemie.* Während die Nomenklatur der Komplexverbb. durch WERNER eine fast allgemein angenommene Ordnung erfahren hat, ist die Kennzeichnung der Wertigkeit der Elemente in ihren Verbb. noch nicht befriedigend gelöst. Vf. schlägt vor, hierfür die von K. A. HOFMANN (Lehrbuch der anorganischen Chemie, neue Auflage) auf Vfs. Vorschlag angewendete Bezeichnung zu wählen, nach der die Wertigkeit durch eine dem Elementnamen angefügte in Klammern gesetzte Ziffer gekennzeichnet wird; z. B. PCl_3: Phosphor-(3)-Chlorid; $FeSO_4$: Eisen-(2)-Sulfat, gelesen Eisen-zwei-Sulfat; Fe_3O_4: Eisen-(2,3)-Oxyd. Wo die Wertigkeit zweifelhaft ist oder nicht bezeichnet werden soll, kann es bei den gebräuchlichen Namen bleiben. Ferner wird darauf hingewiesen, daß es „Carbid" und „Hydrid" heiße und nicht in Anlehnung an das französische „Carbür" u. „Hydrür". „Peroxyde" sollen nur Oxyde mit Peroxydcharakter genannt werden, die also mit W. oder Säuren H_2O_2 geben, wie Na_2O_2, BaO_2, nicht aber MnO_2, PbO_2. Weiterhin wird empfohlen, an der Bezeichnung „unterschweflige Säure" (Salze: Hyposulfite) für die Säure $H_2S_2O_4$ und von „Thioschwefelsäure" (Salze: Thiosulfate) für die Säure $H_2S_2O_3$ festzuhalten. (Ztschr. f. angew. Ch. **32**. 373—74. 9/12 [8/11.] 1919. Berlin-Dahlem.) RÜHLE.

Erh. Vortisch, *Die Mischkrystalle (K,Na)Cl in ternären Systemen.* Erwiderung auf die Erwiderung E. JÄNECKEs (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1919**. 271; C. **1919**. III. 1040). Die von JÄNECKE aus rein theoretischen Gesichtspunkten aufgestellte Behauptung, daß das System (Ba,K,Na)Cl ein ternäres sei, setzt voraus, daß bei der tiefsten Temp., bei der im ternären System Fl. noch möglich ist, nämlich 542°, in dem binären System (K,Na)Cl im Gleichgewicht noch vollständige Homogenität aller (K,Na)Cl-Mischungen besteht, daß dieses System erst unterhalb etwa 375° Entmischungen im festen Zustande zeigt, u. daß ternäre Mischkrystalle sich nicht bilden. Die experimentelle Unters. des Systems (Ba,K,Na)Cl, die zuletzt ausschlaggebend sein muß, hat aber ergeben, daß der nach der Theorie zu erwartende Typus nicht auftritt. Vielmehr sind die Mischkrystalle (K,Na)Cl im ternären Gebiet unterhalb einer kritischen Temp. T_m nicht mehr in lückenloser Reihe vorhanden. Für die Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruchs stehen zwei Wege offen. Den ersten, nämlich die Annahme, daß sich die dritte Komponente an der B. der — also ternären — Mischkrystalle beteiligt, schlug H. BRAND (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. **32**. 627) ein bei der Deutung der Krystallisationsvorgänge im System (Cd,K,Na)Cl; es ist hierbei nicht

unbedingt erforderlich, daß die Konz. der dritten Komponente in den Mischkrystallen eine experimentell bestimmbare Grenze erreicht. Vf. wählt die zweite Erklärungsmöglichkeit für das von ihm untersuchte System, nämlich daß bei den erst unterhalb 375° auftretenden Entmischungen im binären System (K,Na)Cl eine Überschreitung der kritischen Entmischungstemp. T_m vorliege. Die Mischkrystalle (K,Na)Cl wären dann auch im binären System unterhalb T_m nicht mehr im stabilen Gleichgewicht, sondern als *unterkühlte Mischkrystalle* anzusehen. Daß es sich im System (K,Na)Cl tatsächlich um eine Überschreitung der Entmischungstemp. handelt, und daß eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen nur oberhalb 500° bestandfähig ist, ist inzwischen von R. Nacken (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1918**. 192; C. **1919**. I. 77) nachgewiesen worden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1919**. 293—99. 15/10. Berlin. Min.-petrogr. Inst. d. Univ.) Bister.

Georg Berg, *Die Beziehungen der primären Gangmineralien zueinander und zu den Eruptivgesteinen.* (Ztschr. f. prakt. Geologie **27**. 101; C. **1919**. III. 978.) Fortsetzung u. Schluß. Es werden die Kupfer-, Bleizink-, Quarzkies-. Goldtellur-, Antimon-, Quecksilber-, Apatiteisen- und Titanerze, die Magnetkieslager u. andere unter dem Gesichtspunkt ihrer Abhängigkeit voneinander und von den Eruptivgesteinen eingehend behandelt und in das in dem ersten Aufsatz aufgestellte graphische Schema eingeordnet. Zum Schluß werden die thermalmetamorphen Veränderungen kurz besprochen, denen die Nachbargesteine bei der Entstehung der Erzgänge unterworfen werden. (Ztschr. f. prakt. Geologie **27**. 118—25. Aug. 1919. Berlin.) Bister.

Robert Schwarz und **Hugo Deisler**, *Zur Existenzfrage des Zirkonmonoxyds.* An Hand eingehender Verss. unter den verschiedensten Bedingungen wird gezeigt, daß bei der Reduktion von Zirkondioxyd mit Magnesium ein *Zirkonmonoxyd* von der Zus. ZrO nicht gebildet wird. Bei der Reduktion entsteht vielmehr ein Gemisch von ZrO_2 mit elementarem Zirkon, dessen Zus. je nach den Versuchsbedingungen wechselt und bis zu 80% Zr aufweisen kann. Weiterhin scheint bei der Rk. auch in geringem Maße B. eines *Magnesiumzirkonids* stattzufinden. Beim Eintragen des Rohprod. in konz. HCl entwickelt sich lebhaft H und ein oft zur Selbstentzündung neigendes, mit fahlgrüner Flamme brennendes Gas, das bei der Verbrennung an einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr einen Beschlag von ZrO_2 absetzt und somit als Zirkonwasserstoff anzusprechen ist. Weitere Unters. über diese Verbb. behalten sich die Vff. vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1896 bis 1903. 15/10. [11/8.] 1919. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) Pflücke.

A. Gutbier und **E. Sauer**, *Studien über Schutzkolloide. Zweite Reihe: Cetraria islandica als Schutzkolloid.* IV. Mitteilung: *Über kolloides Kupfer.* (Forts. von Gutbier, Huber, Kräuter, Kolloid-Ztschr. **18**. 65; C. **1916**. I. 1218; ferner vgl. Gutbier, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **32**. 347; C. **1902**. II. 1300; Gutbier und Hofmeier, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **44**. 225; C. **1905**. I. 1214.) Auch die durch den *Extrakt von isländischem Moos* geschützten *kolloiden Kupferlösungen* sind recht empfindlich. Anscheinend geringfügige Abweichungen bei der Bereitung des Extraktes vermögen weitgehend Einfluß auf die Schutzwrkg. auszuüben. Je nach der Art der Herst. des Schutzkolloids ändert sich nicht nur die Haltbarkeit der durch Reduktion mit Hydrazinhydrat gewonnenen Lsgg., sondern auch die Farbe, so daß also auch Abstufungen im Dispersitätsgrade erzielt werden. Umgekehrt besitzt man daher in dem Verhalten der durch den Extrakt von isländischem Moos geschützten kolloiden Kupferlsgg. eine recht empfindliche *Reaktion zum Nachweise gewisser Eigenschaften der Schutzkolloide*, z. B. den Reinheitsgrad zu ziehen. Bei Unterss. von Schutzkolloiden empfiehlt es sich daher, nicht nur das Verhalten gegenüber kolloidem Gold, sondern auch gegenüber kolloidem Kupfer zu prüfen. Außer den beiden früher angegebenen Verff. zur *Herstellung des Ex-*

traktes von isländischem Moos (Gutbier, Irion, Sauer, Kolloid-Ztschr. **18**. 1; C. **1916**. I. 1216) wurde noch ein drittes Verf. angewendet, bei welchem das nach Verf. I erhaltene abgepreßte Prod. zerrieben, in k., destilliertem W. aufgequollen u. unter häufigem Wasserwechsel und mechanischer Rührung durch Dekantieren einer Art Dialyse unterworfen wurde. Durch zunehmende Reinigung nimmt die Neigung des Kolloids, flockige Ndd. abzuscheiden, ab, und die Zähigkeit, sowie die Schutzwrkg. auf kolloides Kupfer zu. Die kolloiden Kupferlsgg. sind in der Regel dunkel- bis hellrot; bei gröberer Zerteilung auch trübe rot in der Aufsicht und blaugrün in der Durchsicht. Durch Fällung mit A. konnten auch vom Kupfer einige Wochen haltbare reversible feste Kolloide erhalten werden; mit einem Metallgehalt von 13,43% schien die Grenze des absolut reversiblen Zustands erreicht zu sein. (Kolloid-Ztschr. **25**. 145—53. Okt. [8/5.] 1919. Stuttgart. Lab. für anorg. Chemie d. techn. Hochschule.) Groschuff.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

O. Stutzer, *Richard Beck* †. Kurze Beschreibung seines Lebens, insbesondere seiner wissenschaftlichen Tätigkeit. Verzeichnis der Veröffentlichungen Becks. (Ztschr. f. prakt. Geologie **27**. 149—53. Okt. [30/8.] 1919. Freiberg Sa.) Bister.

Emanuel Glatzel, *Über einen krystallinischen Normaldolomit von der Kneifelspitze bei Berchtesgaden in Bayern.* Beschreibung des Ganges der Unters. eines Dolomits von feinkörniger, zuckerartiger Struktur, der sich in Form kleinerer und größerer Gesteinsbrocken auf der Kneifelspitze und in deren Umgebung findet. Er gibt beim Glühen neben CO_2 nicht ganz 1% W. ab und hinterläßt beim Auflösen in HCl einen minimalen, kaum bestimmbaren Rückstand. Die Zus. entspricht sehr genau der Formel $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, wobei der geringe Wassergehalt nicht berücksichtigt worden ist. D. 2,792. Der Dolomit ist zweifellos aus dem in der ganzen Gegend anstehenden MgO-haltigen, gelblichen Kalkstein dadurch entstanden, daß CO_2-haltige Tagewässer CaO in Form von Bicarbonat ausgewaschen und dadurch den $MgCO_3$-Gehalt vergrößert haben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1919**. 289—93. 15/10. [22/6.] 1919. Breslau. Chem. Lab. d. städt. Oberrealschule.) Bister.

Nils Sundius, *Skapolith im Kirunagebiet.* Der im südlichen Teile des Kirunagebiets sehr verbreitete Skapolith ist auf weite Strecken das einzige oder das vorherrschende helle Mineral, entstanden durch Pneumotolyse, wie sein Gehalt an Cl, CO_2 und SO_3 und die paragenetischen Verhältnisse beweisen. Der als regionalpneumatolytische Metamorphose bezeichnete B.-Vorgang ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus basischen Tiefengesteinsmagmen entstammenden genannten Gase während der Intrusion dieser Gesteine weite Bezirke durchtränkt haben. Die übrigen Bestandteile sind hauptsächlich von Feldspat geliefert. Je natronreicher der Feldspat in den skapolithisierten Gesteinen ist, desto marialithreicher ist im allgemeinen der Skapolith. Partialanalysen wurden ausgeführt von 1. einem Skapolith aus Kirunagrünstein von Pahtosvaara, der, unter der Voraussetzung berechnet, daß Cl den Marialith-, SO_3 und CO_2 den Mejonitmolekülen angehören, aus 71% Chlormarialith, 23% Carbonatmejonit und 6% Sulfatmejonit besteht. D. 2,632, 2. einem Skapolith aus Amphibolit von der Südwestseite des Vahåive, bestehend aus 36% Chlorskapolith (Ma), 6% Sulfatskapolith (MaS) und 58% Carbonatmejonit (MeK) D. 2,71—2,72 (analysiert von Naima Sahlbom), 3. einem Skapolith aus Skapolith-Diopsidamphibolit von Kalpivaara. Zus.: $Ma_{75,5}$, MeS_3, $MeK_{21,5}$. D. 2,61. (Analyse von Sahlbom und Norin) (Akadem. Abhandl. Upsala **1915**. 197—224 u. Vetenskapliga och pratiska undersökningar i Lappland anordnade av Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolsg. — N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 255—56. 22/2. 1919. Ref. R. Brauns.) Bister.

Nils Sundius, *Zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den optischen Eigenschaften und der chemischen Konstitution der Skapolithe.* Mit Borgström (Ztschr. f. Krystallogr. **54**. 238; C. **1915**. I. 455) bezweifelt Vf. die Existenz von Oxydmejonit oder -marialith und erklärt die andersartigen Befunde durch Vernachlässigung oder ungenügende Best. von CO_2. Folgende Verbb. werden im Skapolith angenommen: Marialith oder Chlormarialith (Ma) = $NaCl \cdot 3NaAlSi_3O_8$, Sulfatmarialith (MaS) = $Na_2SO_4 \cdot 3NaAlSi_3O_8$, Carbonatmarialith (MaK) = $Na_2CO_3 \cdot 3NaAlSi_3O_8$, Carbonatmejonit (MeK) = $CaCO_3 \cdot 3CaAl_2Si_2O_8$, Sulfatmejonit (MeS) = $CaSO_4 \cdot 3CaAl_2Si_2O_8$. In der Annahme der Nichtexistenz der Oxydskapolithe wurden die von Himmelbauer (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **119**. 115; C. **1910**. II. 107) analysierten Skapolithe auf Carbonatmejonite umgerechnet und zusammen mit denen Borgströms in 2 Diagramme eingeordnet mit Lichtbrechung $\frac{\omega + \varepsilon}{2}$ und Doppelbrechung als Ordinaten und chemischer Zus. als Abszissen. Die so gefundenen mit steigendem Mejonitgehalt regelmäßig ansteigenden Kurven lassen darauf schließen, daß Stärke der Licht- und der Doppelbrechung wesentlich abhängen von dem Gehalt an CaO und Na_2O. Auf die Doppelbrechung scheint auch der Gehalt an CO_2 wesentlich von Einfluß zu sein, nicht dagegen auf die Lichtbrechung, während Cl und SO_3 für beide Eigenschaften ohne Bedeutung sind. — Chemisch und opt. untersucht wurden: 1. Skapolith etikettiert Olsbo, Froland (Norwegen?) Ma_{71}, MaS_2, MeK_{27}. 2. Skapolith etikettiert Hesselkulla (kleine Eisengrube in Mittelschweden) Ma_3, MaK_{27}, MeK_{70}. 3. Skapolith aus Pyroxengneis von Mühlfeld im Waldviertel Ma_4, MaK_{36}, MeK_{60}. Der Berechnung der beiden letzteren — nach den Analysenergebnissen fast reinen Carbonatskapolithen — wurden die neuen Formeln $NaHSO_4 \cdot 3NaAlSi_3O_8$ und $NaHCO_3 \cdot 3NaAlSi_3O_8$, zugrunde gelegt. Da den Berechnungen bedeutende Schwierigkeiten entgegenstehen, so sind auch andere Deutungen möglich. Die angenommenen Berechnungen aus den chemischen Analysen stimmen mit den aus den Lichtbrechungsdiagrammen sich ergebenden Werten gut überein, während aus den Geraden der Doppelbrechung sich Werte ergeben, die um 17, bezw. 28% Ma abweichen, was durch den Einfluß des CO_2 erklärt wird. Diese Carbonatskapolithe nähern sich in der Doppelbrechung dem ebenfalls CO_2-haltigen Cancrinit. — Es wird davor gewarnt, die Skapolithe allein nach der Doppelbrechung bestimmen zu wollen. Besonders bei hoher Doppelbrechung ist immer gleichzeitige Berücksichtigung der Lichtbrechung notwendig. (Bl. of the Geol. Inst. of Upsala **15**. 1—12. 1916; N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 257 bis 259. 22/2. 1919. Ref. R. Brauns.) Bister.

Oskar Weigel, *Die Wasserbindung in den Zeolithen.* Vf. wendet sich gegen die von A. Beutell und seinen Mitarbeitern K. Blaschke und G. Stoklossa (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 4. 195; C. **1915**. I. 397. 1083. N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. **42**. 1; C. **1917**. II. 420) vertretene Auffassung, daß die Zeolithe Wasserverbb. von der Art der gewöhnlichen Salzhydrate seien. Zu diesem Ergebnis waren die genannten Autoren durch Wässerungsverss. gekommen, wobei sie, im Gegensatz zu den als kontinuierlich festgestellten Entwässerungskurven, stufenweise Wasseraufnahme gefunden hatten. Dieser Widerspruch wurde durch die Hypothese zu erklären versucht, daß der Wassergehalt der Zeolithe eine Funktion nicht nur der Temp. und des Dampfdruckes, sondern auch der Kohäsion sei. Nach eingehender Besprechung der Mängel dieser Arbeiten sowohl was die Versuchsanordnung betrifft, wie auch hinsichtlich der Beweiskraft der Ergebnisse für die daraus abgeleiteten Folgerungen, beschreibt Vf. seine erneuten exakten Entwässerungsverss. an einem isländischen *Heulandit*, der wasserfrei die Zus. [CaO, MgO, SrO, Na_2O, K_2O]$\cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ hatte, bei variabler Temp. und konstantem Druck. Von der Unters. der isothermen Entwässerung wurde abgesehen, da einer Erniedrigung des Dampf-

druckes bis zur Grenze ausreichender Genauigkeit nur ein Wasserverlust der Zeoliche von etwa 1 Mol. entspricht, so daß diese Verss. nicht entscheidende Ergebnisse zeitigen könnten. Es wurden 3 Entwässerungskurven aufgenommen u. gleichzeitig an einem Spaltblättchen ∥ (010) von 1,082 mm Dicke Doppelbrechung u. Auslöschungsschiefe gemessen. Durch einen besonderen, ausgedehnten Vers. wurde festgestellt, daß entgegen der Behauptung BEUTELLs, Wässerung u. Entwässerung, wenigstens unterhalb 200°, zu dem gleichen Ergebnis führen, wenn wirklich der Eintritt des Gleichgewichtszustandes abgewartet wird, wozu es bei der Wässerung erheblich längerer Zeiten bedarf, als bei der Entwässerung. — Für die Abhängigkeit sowohl der Wassergehalte, wie der opt. Eigenschaften von der Temp. ergaben sich Kurvenzüge, deren Stücke sich bei den Tempp. schneiden, wo der Wassergehalt ganzen Molzahlen entspricht. Hieraus darf nicht der — allerdings naheliegende — Schluß gezogen werden, daß diesen Schnittpunkten Salzhydrate entsprechen, die mit ihren Entwässerungsprodd. in jedem Verhältnis mischbar sind, denn alle Knickpunkte der Wassergehaltkurve liegen mit großer Genauigkeit auf einer Geraden, und zwar so, daß ein Wasserverlust von einem ganzen Mol. jedesmal einer Temperatursteigerung von etwa 62° entspricht. Die Kurvenstücke gehören also nicht einzelnen voneinander unabhängigen Hydraten an, sondern Gliedern einer gesetzmäßig verbundenen Reihe von Silicatwasserverbb. Vf. schließt aus seinen Beobachtungen, daß im Heulandit einerseits W. und Silicat sich in molekularer Feinheit durchdringen, er also kein inhomogenes Gebilde sei, andererseits sämtliche Wassermoleküle in gleicher Art gebunden sein müssen, also nicht z. B. ein Teil des W. konstitutiv, ein Teil Krystallwasser sei. In Anlehnung an TAMMANNs neueste Betrachtungsweise der Mischkrystalle schlägt Vf. folgendes Bild des Raumgitters eines wasserhaltigen Zeolithen vor: in den Maschenräumen des relativ starren Silicatraumgitters trachten die sehr beweglichen Wassermoleküle oder ihre Teile entsprechend ihrem thermischen Drucke nach möglichst gleichmäßiger Verteilung. Andererseits streben die im regelmäßigen Krystallgitter angeordneten Silicatmoleküle oder ihre Teile durch ihre Attraktionskräfte, die Wassermoleküle in mit der Symmetrie des Gitters völlig verträglichen Lagen festzuhalten. Beiden Bestrebungen kann nur dann in weitgehendstem Maße genügt werden, wenn die Zahl der Wassermoleküle ein ganzes Vielfaches der Zahl der Silicatmoleküle ist, da nur dann die Anordnung der Wassermoleküle um jedes Molekül des Silicatgitters die gleiche sein kann, daher liegen nur die diesen Mischungen entsprechenden Punkte der Entwässerungskurve auf einer Geraden, die Punkte der dazwischen liegenden Mischungen weichen etwas davon ab. — Durch die Unters. ist festgestellt, daß die Auffassung RINNEs der Zeolithe als krystalline Substanzen mit amikroskopischem Kolloidzustand in keiner Weise durch BEUTELL und seine Mitarbeiter widerlegt ist. Die Abweichung von den Beobachtungen RINNEs, daß die Auslöschungsschiefe sich zwar oberhalb 100° weniger ändert, als bei tieferen Tempp., aber bis 220° doch sicherlich keinen konstanten Wert annimmt, zeigt, daß in keinem Temperaturbereich zwischen 15 und 220° der Heulandit als rhombisch angenommen werden kann, wie RINNE auf Grund seiner Messungen wollte. (Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. gesamten Naturwiss. zu Marburg. **1919**. Nr. 5. 1—16. 27/11. [21/10.*] 1919. Sep. v. Vf.) BISTER.

A. **Lacroix** und **Tilho**, *Geologische Skizze von Tibesti, Borkou, Erdi und Ennedi. — Die sedimentären Formationen.* Geologische und petrographische Beschreibung der die untersten Schichten Tibestis und der benachbarten Gegenden bildenden Sandsteine. Die ältesten Schichten sind weiße u. gefleckte, gewöhnlich etwas Muscovit enthaltende Sandsteine, deren Zement meist aus Ton besteht. Ihr Alter ist paläontologisch als silurisch festgestellt worden. Diese Schichten werden häufig, besonders in Borkou, von gelben oder braunen Sandsteinen überlagert, die

durch Limonit zementiert sind. Es ist fraglich, ob diese einfach durch Imprägnation mit $Fe(OH)_3$ der darunterliegenden Sandsteine entstanden sind, oder ob es sich durch Limonit verkittete, äolisch abgelagerte Sande handelt, die durch Verwitterung der alten Sandsteine entstanden sind. Die diese Sandsteine teilweise überlagernden Dünensande enthalten reichlich kugel- oder birnförmige eisenhaltige Konkretionen. Bei Agouey und Yarda werden die Dünensande durchragt von lateritischen BB. von Limonitkonkretionen und kompakten Psilomelanen, welche sich gangartig in die darunterliegenden Sandsteine fortsetzen. — Bei Oued Miski finden sich schiefer- oder gneisartige Gesteine. Es handelt sich um Mylonite, entstanden aus eruptiven Gesteinen, Quarzdiorit u. Granit mit Epidot. — Der Arbeit ist eine Karte der behandelten Gebiete beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1169 bis 1174. 16/6. 1919.) Bister.

R. Ambronn, *Der Zusammenhang der Wünschelrutenwirkung und geologischen Besonderheiten des Untergrundes.* Nach neueren Unterss. dürfte der uralten Anwendung der Wünschelrute zum Aufsuchen von Bodenschätzen verschiedener Art eine wirkliche physiologische Beeinflussung des menschlichen Nervensystems über gewissen Punkten der Erdoberfläche zugrunde liegen. Vf. bespricht die verschiedenen Möglichkeiten, wie eine solche Beeinflussung zustande kommen kann, und wie man die mit der Wünschelrute nachweisbaren Verschiedenheiten in dem Verhalten der Erdoberfläche auf objektivem, physikalischem Wege nachprüfen könnte. An Hand von Kartenskizzen legt Vf. den Zusammenhang der Wünschelruten-Wirkungsstreifen mit dem geologischen Aufbau des Untergrundes in zwei größeren Gebieten dar und zeigt, daß offenbar eine gewisse, wenn auch wohl nicht unmittelbare Verb. zwischen dem Ansprechen der Wünschelrute und dem Überschreiten von geologischen Störungen durch ihren Träger besteht. Zum Schluß weist Vf. auf die praktische Bedeutung eines solchen Zusammenhangs für den Geologen wie für den Bergmann hin. (Glückauf **55**. 893—97. 15/11. 913—17. 22/11. 1919. Göttingen.) Rosenthal.

J. S. Diller, *Neuere Studien über amerikanische Chromitlager.* Nach einer Zusammenstellung der chromhaltigen Mineralien und Angaben über das V. von Chromit im Peridotit und Serpentin der Klamath Mountains werden die Eigenschaften des Chromits, die Form, Ausdehnung, Struktur des vorkommenden Erzes, die Assoziation desselben mit Magnesit u. die Entstehung des Chromits ausführlich besprochen. Anschließend daran werden eine übersichtliche Darst. der Verteilung des Chromits in den Vereinigten Staaten gegeben und die Produktionsverhältnisse in den einzelnen Distrikten im Jahre 1918 mitgeteilt. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1995—2040. Sept. 1919.) Ditz.

H. Quiring, *Über das Mangan-Eisenerzvorkommen von Macskamezö (Masca) in Siebenbürgen.* Der während des Krieges wieder aufgenommene Abbau des Manganeisenerzlagers von Macskamezö, das von Kossmat u. v. John (Ztschr. f. prakt. Geologie **1905**. 305; C. **1905**. II. 1826) eingehend beschrieben wurde, hat neue Aufschlüsse und Erfahrungen ergeben, die Ergänzungen zu den früheren Angaben notwendig machen. Hinsichtlich der geschichtlichen, geologischen u, lagerstättenkundlichen Verhältnisse sei auf das Original verwiesen. — Die primären Erze sind ein Gemenge sehr verschiedener Mineralien. Der Gehalt an Mn, Fe, SiO_2 u. P wechselt erheblich; er ist abhängig von der Teilnahme von Manganspat, Kieselmanganerzen, Magnetit und Apatit an der Zus. der Lagermasse. Die Entstehung der Lagerstätte im Rahmen der Entw. des Prelukagebirges wird, kurz zusammengefaßt, durch folgende Vorgänge wiedergegeben: 1. Ablagerung Mn- u. Fe-haltiger Sedimente zugleich mit wahrscheinlich paläozoischen Gesteinen. 2. Faltung, verbunden mit regionalmetamorpher Umwandlung des Nebengesteins zu Glimmerschiefer und Hornblende, des Erzsediments zum krystallinen Erzlager: Entstehung

der Kieselmanganerze, des Manganspats u. Magnetits. 3. Ablagerung bald wieder — nach Hebung des Gebirges über den Meeresspiegel — abgetragener mesozoischer Schichten, dadurch Entstehung der Rumpfoberfläche. 4. Hydrometamorphe Umwandlung des zutage ausgehenden Teiles des Erzlagers infolge subaerischer hydrolytischer Verwitterung: Entstehung der hydratischen und oxydischen Erze des „Eisernen Hutes". 5. Überlagerung der Schichtköpfe des Glimmerschiefers und des Ausgehenden des Erzlagers durch eocäne, oligocäne, neogene Sedimente, während vorübergehender Senkung unter den Meeresspiegel. 6. Wiederhebung, Schollenbildung und -verschiebung, wobei der Kern des Prelukagebirges relativ am höchsten gehoben wurde. 7. Abtragung der tertiären Decke. Langsame Weiteroxydation des Erzlagers. Einschneiden der jungen Täler in die primäre Zone, rascher voranschreitend, als der Oxydationsvorgang. (Ztschr. f. prakt. Geologie **27**. 133—40. Sept. 1919. Berlin.) Bister.

Sorg, *Beitrag zur Kenntnis des Nickel-Magnetkiesvorkommens Ruda bei Vingåker (Oestergötland) in Schweden.* Angaben über die stratigraphischen u. petrographischen Verhältnisse der genannten Erze der Haggrube und der Storgrube, ihre Zus. und Bauwürdigkeit. (Ztschr. f. prakt. Geologie **27**. 153—57. Okt. 1919. Berlin.) Bister.

E. G. Bryant, *Ein neues Vorkommen für Kalium.* In den verschiedenen Teilen Südafrikas kommt *Salpeter* vor; das größte und bestbekannte V. ist das bei Prieska am Orangeflusse. Andere Funde kommen im Transvaal vor; es sind die sog. Griquatownvorkommen, die sich vom Orangeflusse nördlich nach der Kalahariwüste u. von da östlich nach Transvaal von Zeerust nach Pietersburg, erstrecken. Die Griquatownlager enthalten 3—10% l. Stoffe, die hauptsächlich aus KNO_3 neben Ca- u. $Mg(NO_3)_2$ bestehen. Die Zus. war bei 5 Proben (%):

KNO_3	24,3	14,67	5,95	1,2	25,88
$Ca(NO_3)_2$	0,30	—	—	—	—
K_2SO_4	—	10,77	—	—	—
$NaNO_3$	—	22,47	—	1,4	1,10
NaCl	—	0,90	1,10	—	0,20
$Mg(NO_3)_2$	—	—	2,34	—	—

Die Ausbeutung dieser Vorkommen wird kurz berührt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**. T. 360—62. 15/10. 1919.) Rühle.

Otto Pauls, *Über ungarische Bauxite.* Die Vorratsmenge der ungarischen Bauxite wird auf 20 Mill. Tonnen berechnet. Sie treten überall da auf, wo hellgrauer Titankalk in größeren Massen zu finden ist. Bei allen regelmäßig gebildeten Vorkommen überwiegen die rotbraunen Varietäten. Die Zus. ist sehr schwankend. Man unterscheidet zwei scharf getrennte Gruppen: 1. Die primären Erze, die dann und wann noch deutlich die Struktur des eruptiven Muttergesteins wiedergeben, 2. die sekundären, oolithisch konkretionär ausgebildeten, die meist in Kalken auftreten. Die Wirtschaftlichkeit der Bauxite ist von der chemischen Zus., und zwar speziell vom SiO_2-Gehalt abhängig. Zu hoher Kieselsäuregehalt ist schädlich. Da SiO_2 zum größten Teil als Quarz vorhanden ist, kann es größtenteils durch Auswaschen entfernt werden. Für die Herst. von feuerfesten Materialien sind Erze mit möglichst geringem Titangehalt auszuwählen. (Dissertation **1913**. Berlin. Techn. Hochsch.; Sprechsaal **52**. 487—88. 11/12. 1919.) Wecke.

Herbert Simons, *Zur Kenntnis der oberhessischen Basalteisensteine*, Über die B. der im Vogelsgebirge auftretenden Brauneisenerze Oberhessens waren bisher hauptsächlich zwei Theorien aufgestellt worden. Die erste erklärt sie durch n. atmosphärische Verwitterung der Basalte, die auf vorhandenen Zerklüftungszonen tiefer in die Erde eindrang. Das in dem verwitterten Gestein in Lsg. gegangene Fe soll infolge chemischer und physikalischer Bedingungen als Hydroxyd wieder abgesetzt worden sein. Nach der anderen Annahme ist die Zers. der Basalte unter

der Einw. von Fumarolen vorgegangen; die Erzkonzz. wären dadurch entstanden, daß Fe-reiche Quellen auf allen Hohlräumen, über jedem Fremdkörper usw. Schalen, Schichten und Bänke von Brauneisenstein absetzten. Dagegen wird festgestellt, daß nirgends Anhaltspunkte dafür gefunden worden sind, daß die Erzbildung von Klüften und Spalten ausgegangen sei. Im Gegenteil sind alle vom Vf. beobachteten Verwerfungen zweifellos jünger als die Eisensteinbildungen. Auch mit thermalen vulkanischen Einflüssen stehen die Erze in keinem genetischen Zusammenhang. Es handelt sich bei der Zers. der Basalteisensteine um eine Verwitterung durch atmosphärische Agenzien, ähnlich der B. tropischer Laterite. Die Erzkonzz. treten nur in bereits weitgehend zersetzten Basalten auf, deren Struktur dabei völlig erhalten bleibt. Die Veränderung des frischen Basalts besteht in einer starken Hydratisierung, wobei ein graues, gelbes oder rötliches, bei fortschreitender Zers. immer farbloseres, toniges, fettiges, lehmiges Verwitterungsprod. auftritt; die Alkalien und Erdalkalien werden fast vollständig, SiO_2 nur wenig fortgeführt, TiO_2 und Al_2O_3 werden stark angereichert, P_2O_5 u. der Fe-Gehalt bleiben fast konstant, jedoch wird FeO zum größten Teil zu Fe_2O_3 oxydiert. Der Vorgang ähnelt sehr der Kaolinisierung. Die Erzkonzz. erklärt Vf. durch Diffusionsvorgänge in diesem Material. Sowohl die noch unbauwürdigen, von den einheimischen Bergleuten fälschlich als „Tuff" und „Bomben" bezeichneten Vorkommen, wie die sog. Wascherze verschiedenster Struktur (basaltische, Breccien-, Tuffstruktur) erinnern bis auf den hier erheblich größeren Maßstab, lebhaft an die Bänderung der Achate und dürften nach Liesegang als rhythmische Fällungen zu erklären sein. Ebenso sind die ca. 50% Fe haltenden sog. Stückerze durch die Diffusionstheorie zu erklären. Sie können als konkretionäre Bildungen aufgefaßt werden, besitzen die diesen eigentümliche äußere Begrenzung und lassen ihre „Gelerz"-Natur vorzüglich erkennen. Es ist anzunehmen, daß sich bei der Zers. des Basalts zunächst stets Gelerze bilden, die allmählich in krypto-, dann in phanerokrystallines Erz übergehen. — Ferner werden behandelt: Auftreten und Form der primären Lager, die Zerstörung der primären Erze und B. sekundärer, schließlich die petrographischen Verhältnisse der Erzlager in ihrer Bedeutung für die Aufbereitung. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 140—47. Sept. 1919. Düsseldorf.) Bister.

Faucon u. **Aninat**, *Über die bathonischen Dolomite von Mourèze (Hérault)*. Beschreibung und Analysen der genannten Gesteine von zuckerartigem, sehr ausgezacktem Äußern, deren durchschnittliche Zus. dem theoretischen Calcium-Magnesiumdoppelcarbonat sehr nahe kommt. Sie enthalten nur geringe Beimengungen von anderen Elementen und bilden eine unregelmäßige Verfilzung von Calcit- und Dolomitkrystallen mit drusenartigen, schnurförmig aneinander gereihten Hohlräumen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 26. 507—9. Sept. [3/6.] 1919.) Bister.

Faucon u. **Aninat**, *Über die dichten Dolomite von Saint-Barthélémy (Hérault)*. Das Gestein gehört, wie das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene, der bathonischen Stufe an. Es ist dicht, widerstandsfähig, aschgrau mit mattem Bruch. Die Analysen ergeben eine Zus., die ebenfalls der des Mg-Ca-Doppelcarbonats sehr nahe kommt. Die Beimengung von SiO_2 und in einzelnen Proben besonders von Fe_2O_3 ist etwas höher. U. Mk. sind neben zahlreichen Dolomitkrystallen ziemlich selten Calcitrhomboeder zu erkennen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 26. 509 bis 511. Sept. [3/6.] 1919.) Bister.

Faucon u. **Aninat**, *Über die devonischen Dolomite von Villeneuvette (Hérault)*. Das Gestein ist, wie die vorher beschriebenen, fossilfrei. Es ist dicht, gelblichgrau, besteht aus etwas gröberen Dolomit- und Calcitkrystallen mit etwas reicherer Beimischung von SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 und enthält Calcitdrusen und schwärzliche Limonitkügelchen. Der Gehalt an Mg ist geringer, aber immer noch über 18%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 26. 511—12. Sept. [3/6.] 1919.) Bister.

Axel Schmidt, *Goldhaltiges Grünbleierz von Neu-Bulach im Schwarzwald. (Vorläufige Mitteilung.)* Der seit 1823 völlig ruhende Kupferbergbau bei Neu-Bulach (unweit Calw im württembergischen Schwarzwald), ist während des Krieges wieder aufgenommen worden. Bei der Unters. des wegen des früheren unvollkommenen Schmelzverff. auf ausgedehnten Halden zusammengetragenen, ehemals nicht lohnenden Haufwerkes wurde neben Cu und Ag ein bisher völlig unerkannt gebliebener Goldgehalt gefunden. Die daraufhin von Moser ausgeführte chemische Analyse des noch anstehenden Erzes ergab einen Gehalt von ca. 0,002% Au, 0,02% Ag und 1,6% Cu. Außerdem enthält es beachtenswerte Mengen von Bi. Nach vorläufiger Mitteilung der Gesellschaft, welche das Bergwerkseigentum erworben hat, ist Grünbleierz Träger des Au-Gehaltes. (Ztschr. f. prakt. Geologie **27**. 157—59. Okt. 1919. Stuttgart.) Bister.

Willard R. Jillson, *Kohlen mit niedrigem Schwefelgehalt in Kentucky.* Die bituminösen Kohlen mit niedrigem Schwefelgehalt in Kentucky sind besonders in den letzten Jahren von Bedeutung geworden. Nach dem Schwefelgehalt kann man die dortigen Kohlenfelder in drei Gruppen einteilen. Im südwestlichen Teile des Staates beträgt der Schwefelgehalt 0,68—1,04% (durchschnittlich 0,82%), im Osten 1,05—2,91% (durchschnittlich 1,65%) und im westlichen Kohlenfeld 2,87 bis 3,78% (im Durchschnitt 3,41%). Über die Lage der Kohlenfelder in den einzelnen Distrikten, die Art der geförderten Kohlen und deren Schwefelgehalt werden nähere Angaben gemacht. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1675—79. Sept. 1919.) Ditz.

I. C. White, *Die geographische Verteilung des Schwefels im westvirginischen Kohlenbecken.* Es scheint eine fortschreitende Erhöhung des Schwefelgehaltes der westvirginischen Kohlen von den ältesten pennsylvanischen Lagern bis zu den Dunkardserien der Artinsk- oder Permokohlen zu bestehen. In diesen neuesten Kohlen wurden bis 8,8, bezw. 9,9% S gefunden. R. C. Tucker vom West Virginia Geological Survey hat die Analysen der westvirginischen Kohlen in einer Karte zusammengestellt und so eine Übersicht über die geographische Verteilung hinsichtlich des Schwefelgehaltes der Kohlen gegeben, die an Hand von Karten diskutiert wird. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2197—2206. Sept. 1919.) Ditz.

Charles F. Mabery, *Die Entstehung des Petroleums. Folgerungen aus den Stickstoffbestandteilen.* Unterss. ergaben, daß alle *Petroleumsorten* der Hauptfelder *Stickstoff* enthalten. Der N kommt in einer Form vor, die darauf schließen läßt, daß derselbe seine Entstehung Pflanzen oder Tieren verdankt. Der Gehalt an N ist ein außerordentlich niedriger und schwankt bei 20 untersuchten amerikanischen Erdölen von 0,01—0,07%. Ein Erdöl aus Baku ergab einen N-Gehalt von 0,071%. Die Entstehung der KW-stoffe geht wahrscheinlich ebenfalls auf pflanzlichen oder tierischen Ursprung zurück. Zur Best. der kleinen Mengen N ist eine Kombination der Dumasschen N-Verbrennung u. der Sauerstoffverbrennung der Kohle gewählt. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1690—97. Okt. [26/7.] 1919. Cleveland [Ohio]. Case School of Applied Science, Chem. Lab.) Steinhorst.

Anton Pois, *Das Erdgas und seine Erschließung und wirtschaftliche Bedeutung. (Unter besonderer Berücksichtigung des ungarischen Erdgasvorkommens.)* Auszugsweise Wiedergabe der Ergebnisse der Erdgasforschung. (Petroleum **11**. 1045—53. 19/6. 1101—8. 2/8. 1165—74. 16/8. 1232—37. 6/9.; **12**. 9—20. 4/10. 71—77. 18/10. 128—33. 1/11. 178—85. 15/11. 229—40. 6/12. 299—313. 20/12. 1916.) Schönfeld.

E.-C. Pailler, *Die Unterscheidung der natürlichen Asphalte von denen aus Ölen.* Die Identifizierung der verschiedenen natürlichen und künstlichen Asphaltsorten ist, besonders wenn Gemische vorliegen, außerordentlich schwierig. Wichtig ist

dazu zunächst die Best. des freien Kohlenstoffs und der Mineralbestandteile, deren Gehalt bei den verschiedenen Asphaltsorten erheblich schwankt. So wurden im Mittel von beiden Konstanten gefunden in Trinidad- 10,60 u. 38,00%, in Bermudez- 13,50 und 5,00%, in California- 16,00 und 0,20% und in Mexikoasphalt 18,00 und 0,30%. Auf Grund dieser Zahlen kann man auch die ungefähre Zus. von Gemischen berechnen, vorausgesetzt, daß nicht noch andere Beimengungen gemacht wurden. Wesentlich ist ferner der Gehalt an Schwefel, der in Bermudez- zu 4,55% in Trinidad- zu 5—6%, in California- zu weniger als 2% und in Mexikoasphalt zu 4% gefunden wurde. Besonders ausgearbeitet wurde schließlich vom Vf. die Beobachtung von Marcusson, daß bei der Dest. der Naturasphalte in den ersten Teilen des Destillates organische Säuren u. verseifbare Bestandteile enthalten sind.

Zur Best. destilliert man aus einer Retorte 30 g des Bitumens so, daß ein Tropfen in 2 Sekunden übergeht. Man sammelt das Destillat in Mengen von je 5 ccm, die man nach dem Wägen getrennt in je 10 ccm Ä. löst. Diese Lsgg. werden mit Wasser gewaschen, um Mineralsäuren, die etwa vorhanden sind, zu entfernen, dann in einem Erlenmeyer mit 75 ccm A. versetzt und mit Lackmus als Indicator titriert. Zur Best. der VZ. werden 5 g aschenfreier Asphalt in 30 ccm Bzn. gelöst und am Rückfluß mit 50 ccm alkoh. Kalilauge gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit A. verdünnt und titriert. Der Umschlag läßt sich trotz der dunklen Farbe mit Lackmus gut erkennen. Nebenher macht man einen blinden Versuch. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer Anzahl der Bestst. angegeben:

Asphaltsorte	SZ. der 1. Portion	SZ. der 2. Portion	VZ.
Trinidad	16,20 u. 15,70	8,40 u. 7,90	40,0
Bermudez	9,80 u. 9,60	3,20 u. 3,60	28,0
California	0,11 u. 0,19	0,07 u. 0,04	12,0
Teerpech	0,12 u. 0,16	0,25 u. 0,19	8,0
Bermudez + Teerpech	9,80	2,30	—
Mexiko	0,24 u. 0,22	0,05 u. 0,09	10,5
Bermudez + California	4,90	1,20	20,5
Bermudez + Mexiko	5,40	2,00	19,7
Bermudez + California + Teerpech	5,15	1,22	—
Bermudez + Mexiko + Teerpech	5,15	1,22	—
Trinidad + California	—	—	26,0
Trinidad + Mexiko	—	—	24,9

Aus den Bestst. gehen mit Deutlichkeit die verschiedenen Unterschiede hervor. Wenn z. B. die SZ. unter 1 sinkt, ist mit Sicherheit die Ggw. eines künstlichen Asphaltes oder eines Gemisches damit anzunehmen. Wenn man nebenbei noch Geruch usw. berücksichtigt, lassen sich weitgehende Rückschlüsse ziehen. Vf. zeigt das an einer Reihe von Analysen, die in einer Tabelle zusammengefaßt sind. (Caoutchouc et Guttapercha **16**. 10063—66. 15/11. 1919.) Fonrobert.

D. Organische Chemie.

Herbert C. Hamilton, *Chloreton: Trichlortertiärbutylalkohol. Eine Beschreibung einiger seiner Eigenschaften.* Das durch Dest. mit Wasserdampf oder durch Umkrystallisieren aus W. gereinigte Chloreton (Trichlortertiärbutylalkohol) schmilzt bei 80—81°, ist in W. zu 0,8%, ferner in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Fetten l. und wird als Anaestheticum wegen der langen Dauer seiner Wirksamkeit und als Antisepticum in den Fällen mit Vorteil angewandt, wo A. oder eine Sterilisierung in der Wärme nicht möglich ist. Literaturzusammenstellung. (Amer. Journ. Pharm. **91**. 643—48. Okt. 1919. Research Laboratory Parke Davis Co. Detroit Mich.) Manz.

Arno Müller, *Über die Einwirkung von Selenylchlorid auf ungesättigte Verbindungen.* (Vorläufige Mitteilung). Es lassen sich gut charakterisierte Verbb. durch geeignete Reaktionswrkgg. bei Einw. von *Selenylchlorid* auf ungesättigte Verbb. (Olefine) erhalten, die typische Additionsverbb. sind. Vf. nimmt an, daß diese Rkk. bei olefinischer Bindung ganz allgemein eintreten. Die neuen Körper sind feste, körnige, krystallisierbare Stoffe, die sich bei Einw. von Licht u. Luft u. beim Kochen mit W. zersetzen. Bei Einw. von *Thionylchlorid* auf Körper mit olefinischer Bindung entstehen nur wenig Additionsverbb., da die Rk. zu heftig ist. (Chem.-Ztg. **43**. 843. 2/12. 1919. Leipzig, Univ.-Lab.) RÜHLE.

D. C. Jones, *Bemerkung über die ~~Dehydrierung~~ von Ameisensäurelösungen.* Praktisch anhydrische *Ameisensäure* kann leicht und in guter Ausbeute erhalten werden aus wss. Lsg. 1. mittels P_2O_5-Anhydrid u. 2. durch fraktionierte Dest. bei verschiedenem Drucke. Für Lsgg. mit Konzz. über 77% führt P_2O_5 unmittelbar zum Ziele, für schwächere Lsgg. empfiehlt sich zunächst Anreicherung durch Dest. unter gewöhnlichem Drucke. Man gibt zu der konz. wss. Lsg. so viel P_2O_5 zu, als zur B. von H_3PO_4 mit dem in der Lsg. vorhandenen W. nötig ist; das Gemisch muß dabei beständig geschüttelt u. mit Eiswasser gekühlt werden. Die Ameisensäure wird dann unter einem Drucke von 15—18,4 mm Hg abdestilliert, wobei wegen des bei diesem Drucke sehr geringen Kp. der Säure gut gekühlt werden muß. Bei Verwendung von mehr als der angegebenen Menge P_2O_5 tritt Zers. ein. Die Konzentrierung verd. wss. Lsgg. der Säure bei gewöhnlichem Drucke ist begrenzt durch die B. eines Gemisches mit konstantem Kp. (107,1°), das 77 Gewichts-% Säure enthält. Dieser Kp. ist von dem der reinen Säure (100,4° bei 760 mm so wenig verschieden, daß eine weitere Konzentrierung durch Dest. sehr zeitraubend wäre; die Hygroskopizität der Ameisensäure vermehrt diese Schwierigkeit noch. Während der Unterschied der Kpp. zwischen W. u. reiner Ameisensäure bei 760 mm nur sehr gering ist, nimmt er mit abnehmendem Drucke zu, da der Kp. des W. schneller fällt als der der Säure; der Unterschied ist bei 30 mm Druck 11°. Es muß sonach fraktionierte Dest. unter vermindertem Drucke bessere Ergebnisse liefern als bei gewöhnlichem Drucke. Die Ergebnisse der angestellten Verss., die nicht Anspruch auf große Genauigkeit erheben, sind in einigen Tabellen u. Schaulinien zusammengefaßt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**. T. 362—63. 15/10. 1919. N. Wales, Bangor. University College.) RÜHLE.

Hermann Kunz-Krause, *Über das Verhalten von Harnstoff zu Wasserstoffsuperoxyd und ein einfaches Verfahren zu seiner Reinigung und Entfärbung.* Die dem synthetisch gewonnenen Harnstoff hartnäckig anhaftenden geringen Spuren kolloider Ferro-Ferricyanverbb. lassen sich durch längeres Erwärmen mit H_2O_2 durch oxydative Ausflockung restlos daraus entfernen. (Kolloid-Ztschr. **25**. 240—41. Dez. [17/6.] 1919. Dresden, Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) LIESEGANG.

Gustav Heller und **Marie Meyer**, *Neue Körperklasse aus Diazoverbindungen und Cyanalkalien.* Läßt man wss. Benzoldiazoniumlsg. auf Cyankalium bei Ggw. von überschüssigem Alkali einwirken, so erhält man ein wl., unbeständiges rotes Salz. Die zugrundeliegende freie Verb. $C_{13}H_{11}ON_5$ ist beständiger und hat nach ihrem Verhalten die Konstitution I. Die Verb. entsteht nur aus syn-Diazobenzolhydrat und Alkalicyanid, nicht aber aus anti-Diazotat oder Verbb., welche die Cyangruppe am Kohlenstoff oder Stickstoff enthalten. Ihre Entstehung ist also auf die Dissoziation des Diazoniumcyanids zurückzuführen, welches sich mit syn-Cyanid im Gleichgewicht befindet. Die sauren Eigenschaften beruhen auf der

$$\text{I.}\quad {\begin{matrix}C_6H_5\cdot N_2\\ C_6H_5\cdot N_2\cdot O\end{matrix}}\!>\!C:NH \qquad \text{II.}\quad {\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\end{matrix}}\!>\!C:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$$

$$\text{III.}\quad {\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot NH\\ C_6H_5\cdot N_2\cdot O\end{matrix}}\!>\!C:NH$$

$\equiv$NH-Gruppe, die Farbe auf dem Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C\equiv$. Das farblose Reduktionsprodukt muß also die Formel III. besitzen. Die Salze zerfallen in wss. Lsg. schon bei niedriger Temp. unter Stickstoffentw. und Isonitrilgeruch. Als Zerfallsprodd. entstehen Azobenzol, Benzonitril, NH_3 und Nitrit, vorwiegend aber Anilin, dagegen kein Phenol.

Versuche. *Benzoldiazoxdiazobenzolcarbimid*, $C_{13}H_{11}ON_5$ (I.). Das Kaliumsalz entsteht aus Benzoldiazoniumchloridlsg., Cyankalium und Kalilauge unter 0°. Die freie Verb. bildet rote Nadeln aus A., F. 92° unter heftiger Gasentw., ll. in den meisten Lösungsmitteln, Ammoniak und Sodalösung wl. in konz. Salzsäure. — $KC_{13}H_{10}ON_5$. Dunkelrote Blättchen aus Aceton, F. 239° unter Gasentw. Leicht zersetzlich, l. in A. und Bzl. — $NaC_{13}H_{10}ON_5$. Orangeglänzende, in der Durchsicht gelbe Blättchen aus Aceton, F. 209° unter Aufblähen, ll. in A. — *p-Tolyldiazoxdiazo-p-tolylcarbimid*, $C_{15}H_{15}ON_5$. Analog der Benzolverb. Rote Krystalle aus A. + W., F. 111° unter heftiger Gasentw. — *p-Tolyldiazoxdiazo-p-tolylcarbimidophenylharnstoff* (II.). Aus vorstehender Verb. und Phenylisocyanat in Ä. Schwachorangegelbe Krystalle aus Bzl., F. 148° unter Zers., ll. in Chlf., Eg. und Natron, zwl. in A., l. in w. Natronlauge. Die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird mit W. dunkelrot. — *o-Tolyldiazoxdiazo-o-tolylcarbimid*, $C_{15}H_{15}ON_5$. Analog der Benzolverb. Blaustichigrote Säulen aus A., F. 100° unter lebhafter Zers. — *Benzoldiazoxphenylhydrazinocarbimid*, $C_{13}H_{13}ON_5$ (III.). Aus Benzoldiazoxdiazobenzolcarbimidnatrium mit Natriumhydrosulfit in eiskalter, alkal. Lsg. oder mit anderen Reduktionsmitteln. Farblose Nadeln oder Krystallkörner aus A. oder Bzl., F. gegen 154° unter Braunfärbung u. starker Gasentw., ll. in den meisten Lösungsmitteln, gelb l. in Lauge u. Ammoniak. Die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft rot. FEHLINGsche Lösung gibt schwarzbraunen Nd., beim Erhitzen Kupferoxydul. — *Verb.* $C_{14}H_{15}ON_5$ (*Methylbenzoldiazoxphenylhydrazinocarbimid?*). Aus vorstehender Verb. und Dimethylsulfat. Krystalle aus A., F. 137—138° unter Zers. — *o-Tolyldiazox-o-tolylhydrazinocarbimid*, $C_{15}H_{17}ON_5$. Aus o-Tolyldiazoxdiazo o-tolylcarbimid mit Phenylhydrazin in k. A. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 150° unter Braunfärbung und heftiger Gasentw., ll. in Aceton, zwl. in Ä. und Bzl. Schwer mit gelber Farbe in Natronlauge l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2287—94. 13/12. [7/11.] 1919. Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharmazie.) POSNER.

H. Staudinger und **Jules Meyer**, *Ketene. XXX. Darstellung eines Ketenimidderivates aus dem Diphenylketen.* (29. Mitteilung s. STAUDINGER, ENDLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1042; C. **1917**. II. 298.) Bei der Einw. von Phenylazid auf tertiäre Phosphine (Triphenylphosphin) werden entsprechend der folgenden Gleichung Phosphinimidderivate (II.) erhalten:

$$(C_6H_5)_3P + N_3 \cdot C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3P : N \cdot N : N \cdot C_6H_5 \text{ (I.)} \longrightarrow (C_6H_5)_3P : N \cdot C_6H_5 \text{ (II.)} + N_2.$$

Die primären Additionsprodd., die Phosphazide (I.) ließen sich bisher nicht isolieren. Analog setzten sich die aliphatischen Diazoverbb. mit tertiären Phosphinen um. Hier sind die Phosphazine leicht zu gewinnen; in einem Falle wurde aus einem Phosphazin, nämlich aus dem Triphenylphosphinbenzophenonazin (III.), unter Stickstoffabspaltung ein Phosphinmethylenderivat (IV.) erhalten:

$$(C_6H_5)_3P + N_2C(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3P : N \cdot N : C(C_6H_5)_2 \text{ (III.)} \longrightarrow (C_6H_5)_3P : C(C_6H_5)_2 \text{ (IV.)} + N_2.$$

Diese Phosphinimid- und Phosphinmethylenderivate sind sehr reaktionsfähig; das Phosphinimidderivat (II.) wird z. B. durch Kohlensäure nach folgender Gleichung zersetzt:

$$(C_6H_5)_3P : N \cdot C_6H_5 + O : C : O \longrightarrow \begin{matrix} (C_6H_5)_3P - N \cdot C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ O - C : O \end{matrix} \longrightarrow (C_6H_5)_3P : O + O : C : N \cdot C_6H_5.$$

Eine ähnliche Umsetzung erfolgt mit Schwefelkohlenstoff, Phenylisocyanat und Phenylsenföl. Mit Diphenylketen entsteht das Diphenylketenphenylimid:

$$(C_6H_5)_3P:N\cdot C_6H_5 + (C_6H_5)_2C:C:O \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_3P-N\cdot C_6H_5\\ \quad | \qquad\; | \\ \qquad O-C:C(C_6H_5)_2\end{matrix} \longrightarrow$$
$$(C_6H_5)_3P:O + C_6H_5\cdot N:C:C(C_6H_5)_2 \text{ (V.)}.$$

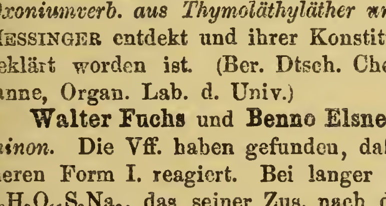
Das Ketenimidderivat (V.) wird auch aus Triphenylphosphindiphenylmethylen und Phenylisocyanat erhalten:

$$(C_6H_5)_3P:C(C_6H_5)_2 + C_6H_5\cdot N:C:O \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_3P-C(C_6H_5)_2\\ \quad | \qquad\; | \\ \qquad O-C:N\cdot C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow$$
$$(C_6H_5)_3PO + C_6H_5\cdot N:C:C(C_6H_5)_2.$$

Man sollte erwarten, daß das Diphenylketenphenylimid unbeständiger ist als das Diphenylketen. Ein Vergleich beider Verbb. zeigt indes, daß das Ketenimidderivat die reaktionsträgere Verb. ist. Der Vers., das Ketenimidderivat durch Einw. von Zink auf das Diphenylchloracetphenylimidchlorid darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. — *Triphenylphosphinphenylimid.* Aus Triphenylphosphin und Phenylazid in Ä. Fester, fast weißer Körper; F. 131—132°. — *Diphenylketenphenylimid*, $C_{20}H_{15}N$. Aus Triphenylphosphinphenylimid in Bzl. mit Diphenylketen in einer Stickstoffatmosphäre oder aus Triphenylphosphindiphenylmethylen und Phenylisocyanat in Bzl. Durchsichtige, helle Tafeln aus niedrigsd. PAe.; schwach gelbe Krystalle aus A.; F. 55—56°; sd. im absol. Vakuum bei 190 bis 195°; verändert sich nicht beim Aufbewahren; wird durch sd. W. nicht angegriffen; geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in Diphenylacetanilid über. Anilin, Phenylhydrazin und andere primäre Basen wirken nicht ein. Reagiert nicht mit ungesättigten Verbb., wie p-Dimethylaminobenzaldehyd, Azobenzol etc. Setzt sich mit Benzochinon um. — *Triphenylphosphindiphenylmethylen.* Beim Erhitzen des primären, aus Triphenylphosphinoxyd und Diphenyldiazomethan entstehenden Anlagerungsprod. Granatroter Körper; F. 170—172°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 72—76. 17/1. 1920. [26/11. 1919.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.

F. Kehrmann, *Zur Geschichte der Entdeckung der Oxoniumsalze aus Phenoläthern.* Zu der Arbeit von K. H. MEYER und GOTTLIEB-BILLROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1476; C. **1919**. III. 994) macht Vf. darauf aufmerksam, daß die *Oxoniumverb. aus Thymoläthyläther und Salpetersäure* schon früher von ihm und MESSINGER entdekt und ihrer Konstitution nach von DECKER und SOLONINA aufgeklärt worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2119. 13/12. [10/10.] 1919. Lausanne, Organ. Lab. d. Univ.) POSNER.

Walter Fuchs und **Benno Elsner**, *Über der Tautomerie der Phenole, I. Hydrochinon.* Die Vff. haben gefunden, daß *Hydrochinon* gegen Bisulfit in der tautomeren Form I. reagiert. Bei langer Einwirkung (12—14 Tage) entsteht ein Salz $C_6H_9O_{11}S_3Na_3$, das seiner Zus. nach der Formel II. entspricht, sich aber wider Erwarten nicht als das Salz einer Monosulfosäure, sondern als das einer Trisulfosäure erweist. Man muß also eine Umlagerung des ursprünglichen Schwefligsäureesters in die Sulfosäure angenommen werden. Eine solche Umlagerung ist für die Alkylsulfite bekannt, aber für Carbonylverbb. bisher ohne Analogie. Es liegt also das Natriumsalz der *1,4-Dioxyhexamethylen-1,2,4-trisulfosäure* vor. Dasselbe wirkt viel schwächer reduzierend als Hydrochinon, ist aber als Entwickler gut brauchbar. Die freie Säure läßt sich darstellen, wurde aber nicht ganz rein erhalten. Ihre Struktur wird bewiesen durch die B. von Bernsteinsäure bei der Oxydation. Die Fähigkeit des Hydrochinons, als ungesättigtes Keton zu reagieren,

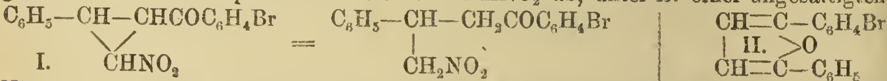


see errata V.91 p.1129

führt zu einer Abänderung der von Pinnow (Journ. f. prakt. Ch. [3] **98**. 81; C. **1919**. I. 354) entwickelten Ansichten über die Vorgänge im *Hydrochinonentwickler*.

Versuche. *1,4-Dioxyhexamethylen-1,2,4-trisulfosäure*. Das Na-Salz entsteht langsam (14 Tage) aus Hydrochinon und Bisulfitlauge bei 100°. Die freie Säure bildet weiße Nädelchen, die nicht ganz aschenfrei erhalten wurden. F. 172—175° unter Zersetzung nach vorhergehender Bräunung, ll. in W. und A., unl. in Ä. — $Na_3C_6H_9O_{11}S_3$. Farblose Nädelchen, zll. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ intensive, aber bald wieder verschwindende Blaufärbung. $AgNO_3$ gibt rotbraunen Nd., der erst beim Kochen zu Metall reduziert wird. Reduziert Fehlingsche Lsg. erst beim Kochen. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Bernsteinsäure, Oxalsäure und Spuren von Äpfelsäure. (Ber Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2281—86. 13/12. [27/10.] 1919. Brünn, Inst. f. organ. Agrikultur- u. Nahrungsmittelchemie d. deutschen techn. Hochschule.) Posner.

E. P. Kohler und **H. E. Williams**, *Studien in den Cyclopropanreihen*. Teil VIII. *Nitrocyclopropanderivate*. (Teil VII. vgl. Kohler u. Engelbrecht, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1379; C. **1920**. I. 217.) Es sind weitere Nitrocyclopropanderivate hergestellt und untersucht. *1-Nitro-2-phenyl-3(4-brombenzoyl)cyclopropan* ergibt bei der Reduktion eine Ringöffnung zwischen den C-Atomen, die die Nitro- u. p-Brombenzoylgruppe (I.) enthalten. Bei der Addition von Halogensäuren wird der Ring an anderer Stelle geöffnet: I. + HX = $C_6H_5CHXCHNO_2CH_2COC_6H_4Br$. Die gebildete Halogenverbb. geben Rkk., die keinen Zweifel über die Struktur lassen. Die Chlorverb. gibt mit k. Kaliumacetat unter Abspaltung von HNO_2 eine Verb. $C_6H_5CCl = CHCH_2COC_6H_4Br$, die bei der Oxydation mit Ozon Benzoylchlorid ergibt. Die Bromverb. spaltet HBr leichter als HNO_2 ab, unter B. einer ungesättigten



Nitroverb., die bei der Oxydation Benzaldehyd ergibt. Kocht man die Bromverb. mit A., so wird unter Abspaltung von HBr und HNO_2 ein Furanderivat (II.) gebildet. Bei der Einw. von Alkali auf die Cyclopropanverb. (I.) wird ein β-Diketon gebildet: I. + NaOH = $NaNO_2$ + $C_6H_5CH_2COCH_2COC_6H_4Br$. Bei Verwendung von Natriummethylat wird als Zwischenprod. eine ungesättigte Methoxylverb. erhalten, die bei der Hydrolyse das Diketon ergibt:

$$\text{I.} + NaOCH_3 = NaNO_2 + C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle OCH_3}{C} : CHCOC_6H_4Br$$

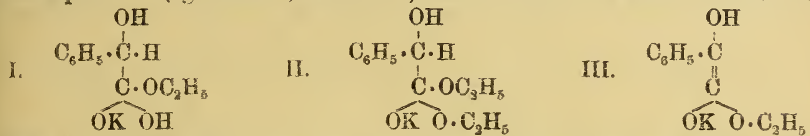
Experimenteller Teil. *γ-Nitro-β-phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{14}O_3NBr = CH_2(NO_2)CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_4Br$. Eine feinverteilte Suspension von Natriumnitromethan wird hergestellt durch Zugabe von 15 g Nitromethan zu einer Lsg. von 5 g Na in 75 ccm 95%ig. A. Man schüttelt bis zum völligen Zerfall aller Klumpen. Die Suspension gibt man schnell zu einer Suspension von 58 g α-Phenyl-γ-(4-bromphenyl)propenon in 150 ccm A., der vorher auf 60° erwärmt ist. Das Gemisch erwärmt sich beim Schütteln, und die feste M. löst sich allmählich. Die erhaltene gelb bis orange gefärbte Lsg. wird schnell abgekühlt und mit Eg. Tropfen für Tropfen angesäuert. Als Nebenprod. entsteht ein „dimolekulares" Prod., besonders wenn man die Rk. in starker Verdünnung vornimmt, oder das Natriumnitromethan langsam zufügt. Kleine Nadeln, aus A. und Bzl., vom F. 101 bis 102°. Swl. in Lg. und A., ll. in Ä., Chlf., Aceton und Bzl. — *Semicarbazon*, $C_{17}H_{15}O_3N_4Br$. F. (unter Zers.) 168—169°. Swl. in A., wl. in Aceton und Bzl. — Das *„dimolekulare" Prod.* $C_{31}H_{25}O_4NBr_2 = CHNO_2[CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_4Br]_2$ resultiert aus Bzl. in Form kleiner Nadeln. Swl. in A., l. in Ä., Aceton, Bzl. u. Chlf. — *γ-Nitro-β-phenyl-α-brompropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = CH_2(NO_2)CH(C_6H_5)CHBrCOC_6H_4Br$. B. durch Bromierung des Nitroketons in CCl_4. Es sind

drei isomere Monobromderivate und ein Dibromid isoliert. Das erhaltene Bromierungsprod. wird im Vakuum eingeengt u. das gelbe Öl in der Kälte durch Zusatz von k. Methylalkohol zum Erstarren gebracht. Man wäscht mit k. Methylalkohol und krystallisiert aus A. um. Das Hauptprod. stellt ein *Monobromderivat* vom F. 114,5—115,5° dar. Aus A. und wenig Bzl. umkrystallisierbar in Form kleiner Nadeln. Wl. in A., ll. in Bzl., Aceton und Chlf. — Aus den Mutterlaugen scheiden sich beim Stehen klare, rhombische Tafeln und geringe Mengen dicker Nadeln aus. Die beiden Prodd. werden mechanisch getrennt und aus A. umkrystallisiert. Die rhombischen Tafeln schm. bei 105—106°, die Nadeln bei 91°. Letztere sind ll. in Methylalkohol und A., wl. in Lg. Aus den Filtraten resultiert eine kleine Menge eines *Dibromids* $C_{16}H_{12}O_3NBr_3$ beim Verdunsten in der Kälte. Aus A. dünne Flocken vom F. 138—139°. Die beiden Monobromderivate, die bei 115, bezw. 106° schm., stellen Stereoisomere dar, da dieselben mit KJ das gleiche Monojodderivat geben. — *γ-Nitro-γ-brom-β-phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{13}NO_3Br_2$ = $CH(NO_2)BrCH(C_6H_5)CH_2COC_6H_4Br$. Die Bromierung in der α-Stellung zur (NO_2)-Gruppe wird über das Na-Derivat erreicht. Man gibt feingepulvertes Nitroketon zu einer konz. Lsg. von $NaOCH_3$ in Methylalkohol und engt das klare Filtrat über H_2SO_4 im Exsiccator ein. Die pulverisierte M. wird zur Entfernung von Nitroketon mit trockenem Ä. extrahiert. Das trockene Pulver gibt man langsam zu einer gut gekühlten Lsg. von überschüssigem Br in CCl_4. Man verdunstet an der Luft, wäscht mit W. u. krystallisiert aus A., welcher sehr wenig Bzl. enthält, um. Nadeln vom F. 127°. Geringe Mengen eines Nebenprod. vom F. 99 bis 102° sind aus den Filtraten erhalten. — *γ,γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{12}O_3NBr_3$ = $CBr_2(NO_2)CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_4Br$. B. durch abwechselnde Zugabe kleiner Mengen $NaOCH_3$ u. Br zu einer abgekühlten Lsg. des Nitroketons in Methylalkohol. Br und $NaOCH_3$ müssen im Überschuß vorhanden sein. Die feste M. wird mit W. und k. A. gewaschen, dünne Platten oder Nadeln aus A. und Bzl., die unscharf bei 144—146° schm. — Die γ-Monobromverb. gibt mit KJ Reduktion zu dem Nitroketon, die γ,γ-Dibromverb. über die γ-Monobromverb. (F. 127°) ebenfalls Reduktion zu dem Nitroketon, während die α-Bromverb. die entsprechende α-Jodverb. ergibt. — *γ-Nitro-β-phenyl-α-jodpropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{13}O_3NBrJ$ = $CH_2(NO_2)CH(C_6H_5)CHJCOC_6H_4Br$. Gleiche Gewichte der α-Bromverb. und KJ werden in A. 20 Min. gekocht. Die abgekühlte Lsg. wird in eine Lsg. von Natriumthiosulfat gegossen. Aus h. A. schwach gelbe, rhombische Platten vom F. 110°. — *1-Nitro-2-phenyl-3-(4-brombenzoyl)cyclopropan*, $C_{16}H_{12}O_3NBr$ = I. Man gibt 12 g geschm. Kaliumacetat zu einer abgekühlten Suspension von 20 g feingepulverter α-Bromverb. in 80 ccm A. Nach 12-stdg. Stehen in der Kälte wird abfiltriert, mit A. und W. gewaschen. Kleine Nadeln. F. 131° aus A. + wenig Bzl. Ll. in Aceton, CCl_4, Bzl. u. Eg., wl. in A., unl. in PAe. Die Lsg. in Aceton reduziert $KMnO_4$ nicht. — Eine isomere *Verb.* $C_{16}H_{12}O_3NBr$ resultiert, wenn die γ-Bromverb. in gleicher Weise 4 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen wird. Kleine Nadeln, aus A., vom F. 115°. Die gleiche Verb. resultiert, wenn die höher schm. Isomere in A., mit Kaliumacetat erwärmt oder längere Zeit stehen bleibt. Eine dritte isomere *Cyclopropanverb.* $C_{16}H_{12}O_3NBr$ resultiert durch Einw. von $NaOCH_3$ in sehr verd., methylalkoh. Lsg. auf eine der beiden Isomeren. Nadeln vom F. 162 bis 163° aus h. A. — Die drei isomeren Verbb. geben bei der Reduktion mit Zinkstaub und A. γ-Nitro-β-phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton vom F. 101°. — *β-Nitro-γ,γ-phenylchlorpropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{13}O_3NClBr$. B. durch HCl-Addition an das bei 131° schm. Cyclopropan. Aus A. und Bzl. lange, schlanke Nadeln vom F. 133°. Ll. in Chlf., Aceton und Bzl., swl. in A. und Ä., unl. in Lg. Die Verb. wandelt sich in h., alkoh. Lsg. unter Säureabspaltung leicht um. — *γ,γ-Phenylchlorallyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{12}OClBr$ = $C_6H_5CCl{=}CHCH_2COC_6H_4Br$. 5 g ge-

pulvertes Chlorprod. und 5 g Kaliumacetat in 25 ccm A. läßt man 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Es resultieren zwei Verbb., die wahrscheinlich geometrische Isomere darstellen. Die zuerst ausfallenden Krystalle stellen daunenartige Nadeln vom F. 179—180° dar. Swl. in A., ll. in Chlf., Aceton und Bzl., die später ausfallenden Krystalle stellen gelbe, in A. leichter l. Platten vom F. 108—109° dar. Beide Substanzen ergeben bei der Oxydation mit feuchtem Ozon p-Brombenzoesäure und Benzoylchlorid. — *1-Phenyl-5-(4-bromphenyl)furan*, $C_{16}H_{11}OBr$ = II. B. durch Kochen der Chlorverb. in alkoh. Lsg. farblose oder sehr schwach gelb gefärbte Flocken vom F. 127°. Swl. in A. und Ä., leichter l. in Aceton und Bzl. Die Lsg. in Aceton reduziert $KMnO_4$ nicht. — *β-Nitro-γ,γ-phenylbrompropyl-(4-bromphenyl)-keton*, $C_{16}H_{13}O_3NBr_2$ = $C_6H_5CHBrCHNO_2CH_2COC_6H_4Br$. B. durch Einw. von mit HBr gesättigter Eg. auf die isomeren Cyclopropanderivate vom F. 131, bezw. 162° Aus Bzl. + Lg. farblose Nadeln, vom F. (unter Zers.) 144°. Leitet man HBr bei 0° in die essigsaure Lsg. der isomeren Verb., so resultiert eine isomere Bromverb. in Form langer Nadeln vom F. 133° aus Bzl. + Lg. — *γ-Phenyl-β-nitroallyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{12}O_3NBr$ = $C_6H_5CH{=}CNO_2CH_2COC_6H_4Br$. 10 g der vorstehenden Verb. und 5 g Kaliumacetat werden in 30 ccm A. in Rk. gebracht. Aus CCl_4 + Lg. farblose Nadeln vom F. 162—163° (unter Zers.). Die Verb. ist äußerst unstabil. — *α,γ-Dibrom-β-phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{12}O_3NBr_3$ = C_6H_5 $CHBrCHNO_2CHBrCOC_6H_4Br$. Eine gesättigte CCl_4-Lsg., die 33 g des bei 131° schm. Nitroderivates und 17 g Brom enthält, wird im Sonnenlicht mehrere Tage gekocht, bis keine Vermehrung der festen Ausscheidung mehr eintritt. Farbloses Prod., aus CCl_4, vom F. 162—163°. Durch Einengung der Filtrate wird eine *Isomere* $C_{16}H_{12}O_3NBr_3$ erhalten. Aus Bzl. rhombische Platten vom F. 137°. Die gleichen Verbb. resultieren durch Addition von HBr an die Cyclopropanverb. und weitere Addition von Br an die entstandene γ-Bromverb. — *Phenyl-β-nitropropenyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{12}O_3NBr$ = $C_6H_5CH_2C(NO_2){=}CHCOC_6H_4Br$. 4 g KJ gibt man zu einer Lsg. von 2 g der bei 162° schm. vorstehenden Verb. bei 0°. Man läßt 2 Tage im Eisschrank stehen und dann an der Luft verdunsten. Nach dem Waschen mit Thiosulfat aus A. und Bzl. gelbe Platten vom F. 115°. Wl. in A., ll. in Bzl., Aceton und Chlf. Die Lsg. in Aceton reduziert leicht $KMnO_4$, es werden Phenylessigsäure und p-Brombenzoesäure gebildet. — *Verb.* $C_{16}H_{12}Br_4O$. Das dritte bei der Einw. von Brom auf die Cyclopropanverb. erhaltene Prod. stellt ein sehr feines Krystallpulver dar vom F. 190—193°. Swl. in Bzl. und A., wahrscheinlich ein Furanderivat. — *Methoxylverb.*, $C_{17}H_{15}O_2Br$ = $C_6H_5CH_2C(OCH_3){=}CH$ COC_6H_4Br. Eine Lsg. von 5 g Na in möglichst wenig trockenem Methylalkohol gibt man zu 60 g feingepulvertem, mit wenig Methylalkohol angefeuchtetem Cyclopropanderivat (F. 131°) bei 0°. Nach längerem Stehen bei 0° wird stark abgekühlt, mit der berechneten Menge Eg. in 300 ccm Ä. versetzt und in Eiswasser gegossen. Aus Methylalkohol dünne Nadeln vom F. 102—103°. Ll. in A. und Ä. Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton resultiert Phenylessigsäuremethylester und p-Brombenzoesäure, wodurch die angegebene Konstitution erwiesen ist. — *Phenacetyl-(4-brombenzyl)methan*, $C_{17}H_{15}O_2Br$ = $C_6H_5CH_2COCH_2COC_6H_4Br$. B. durch Erwärmen der Methoxylverb. mit wenigen Tropfen HCl in alkoh. Lsg. Rhombische Platten vom F. 80—81°. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg. Das gleiche Diketon resultiert durch Einw. von NaOH in alkoh. Lsg. auf die Cyclopropanderivate. Die angesäuerte Lsg. wird mit Ä. extrahiert u. das Diketon als Kupferderivat, welches in Ä. wl., dagegen in Bzl. ll. ist, ausgefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1644—55. Okt. [27/6.] 1919. Cambridge [Mass.] Harvard Univ. Chem. Lab.) Steinhorst.

Alex. Mc Kenzie und **Henry Wren**, *Die katalytische Racemisierung des l-Mandelsäureäthylesters.* (Vgl. Wren, Journ. Chem. Soc. London **113**. 210; C. **1919**. I. 514.)

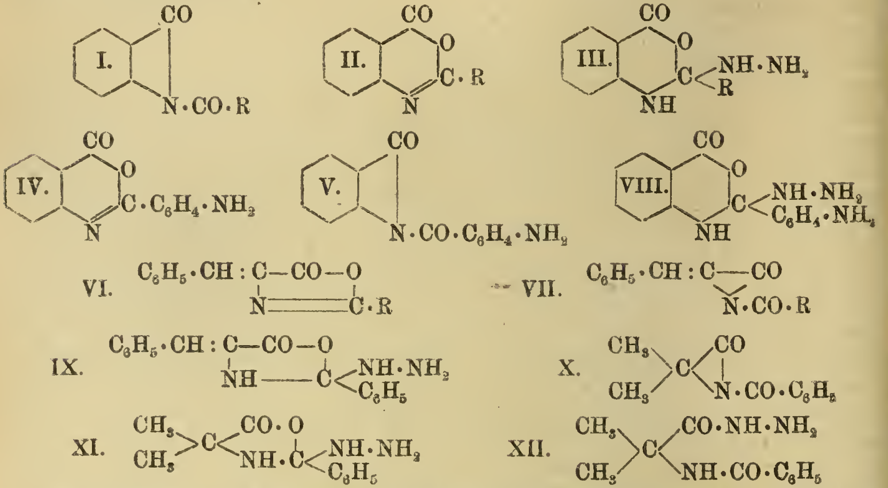
l-Mandelsäure wird durch wss. Alkali nur wenig racemisiert, aber auch alkoh. Alkali wirkt bei gewöhnlicher Temp. nur sehr schwach, jedoch bei großem Überschuß bei 70,5° sehr stark. Bei vollständiger Hydrolyse des *l-Mandelsäureäthylesters* erweist sich die anfallende Säure in A. als viel stärker racemisiert als in W. Verss. über unvollständige Hydrolyse ergeben, daß stets der Ester stärker racemisiert ist als die Säure, und zwar um so mehr, je höher die Temp. ist, und in A. mehr als in W.; warum verd. Alkali stärker wirkt als konz., muß noch untersucht werden. Bei der Hydrolyse mit wenig überschüssigem alkoh. Alkali sinkt die Drehung des noch unverseiften Esters schneller als die der entstehenden Säure. Wenn also die Einw. des alkoh. Alkalis von soviel stärkerer Racemisierung begleitet ist, wird man den Schluß ziehen müssen, daß es sich um zwei Rkk. mit verschiedenem Mechanismus handelt. In der wss. Hydrolyse kann zuerst das Additionsprod. I. (vgl. Dehn, Merling, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2646;



C. **1918**. II. 188) entstehen, das dann A. abspaltet, ohne daß das asymm. C dabei berührt wird. Die auch in W. stets eintretende geringe Racemisierung kann durch das im Laufe der Hydrolyse wenigstens spurenweise gebildete Alkoholat verursacht werden; eine Entscheidung hierüber könnte nur getroffen werden, wenn Versuchsbedingungen hergestellt werden könnten, die die sofortige Entfernung des bei der Hydrolyse entstehenden A. ermöglichten. Bei der Hydrolyse des Esters mit alkoh. Alkali tritt eine katalytische Racemisierung des Esters durch Alkoholat ein, indem vielleicht durch Anlagerung von Alkoholat II. entsteht, das unter Austritt von A. die inaktive Verb. III. liefert, aus der durch Anlagerung von W. und Abspaltung von KOH der inaktive Ester hervorgeht. Um eine vollständige Racemisierung des Esters herbeizuführen, müßte es demnach möglich sein, jede Spur freien Alkalis auszuschließen. Jedenfalls ist schon durch Wren bewiesen worden, daß durch Zusatz von W. die Esterracemisierung erheblich vermindert wird. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 602—13. Juni. [8/5.] 1919. Univ. of St. Andrews. Univ. College, Dundee. Belfast, Municipal Techn. Inst.) Franz.

Gustav Heller und **Hilde Lauth**, *Über die Konstitution der Arylanthranile, Lactimide und Lactimone.* Wie Heller (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1183; C. **1915**. II. 400) gefunden hat, entstehen durch Anlagerung von Hydrazin an Acylanthranile 3-Aryl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazone vom Typus III. Hierdurch wird für die *Acylanthranile* die Formel II. ausgeschlossen, da Hydrazinaddition an eine derartige Doppelbindung ausgeschlossen ist; man muß also die Formel I. für die Acylanthranile annehmen, wobei dann die Hydrazinanlagerung Ringöffnung und neuen Ringschluß zur Folge hat. Jetzt wird gezeigt, daß auch das *Anhydrid der Anthranoylanthranilsäure* ein analoges, mit Alkali aufspaltbares Hydrazinadditionsprod. liefert, und daß ihm demnach die Lactam- (V.) u. nicht die Lactonformel (IV.) zukommt. Man darf also wohl allgemein annehmen, daß auch kompliziertere Acylanthranile den viergliedrigen Ring enthalten. Auch bei den Acylderivaten von Anhydriden anderer substituierter Aminosäuren sind mehrere Formeln diskutiert worden, so bei den *Acetyl-* und *Benzoylaminozimtsäureanhydriden.* Auch hier konnte durch Behandeln mit Hydrazinhydrat eine Entscheidung zwischen der Lacton- (VI.) und der Lactamformel (VII.) zugunsten letzterer getroffen werden. Danach dürften auch die übrigen von Erlenmeyer beschriebenen analogen Substanzen die ursprünglichen Formeln mit dreigliedrigem Ring behalten. Schließlich hat Mohr aus benzoylierten Aminosäuren der Fettreihe Anhydride erhalten, die er

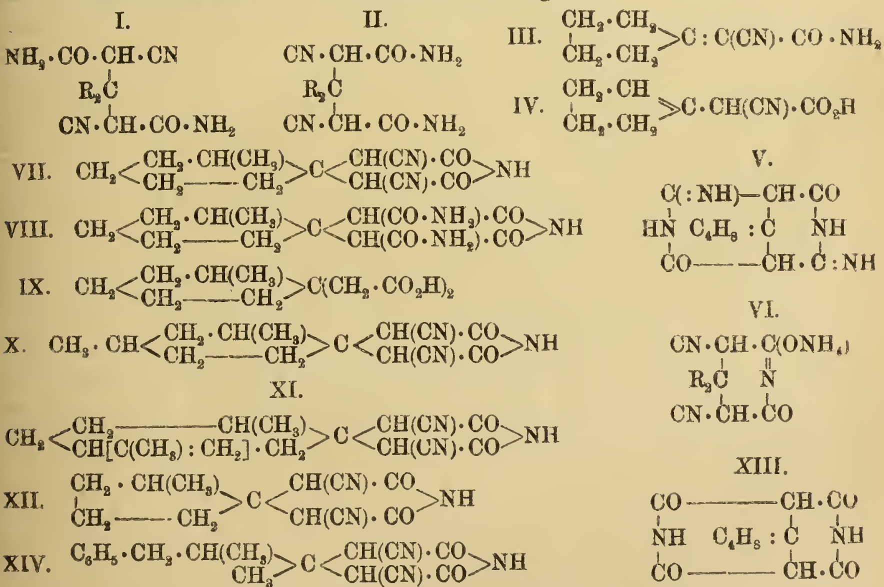
Lactimone nennt und nach dem Lactontypus II. oder VI. formuliert. Auch hier konnte der Beweis für die Lactamformel (X.) in analoger Weise erbracht werden. Aus der α-Benzoylaminoisobuttersäure konnte auch das normale Hydrazid (XII.) erhalten werden, das dem Hydrazinadditionsprod. des Anhydrids (XI.) isomer und von ihm verschieden ist.



Versuche. *3-o-Aminophenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon*, $C_{14}H_{14}O_2N_4$ (VIII.). Aus Anthranoylanthranilsäureanhydrid beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und A. Gelbliche Nadeln aus A. F. 200° unter Gasentw. und Färbung; ll. in h. Eg. und Chlf.; zwl. in h. Bzl. und Ä. Langsam l. in k. verd. Natronlauge. — *3-o-Acetaminophenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon*, $C_{16}H_{16}O_3N_4$. Aus Acetanthranoylanthranilsäureanhydrid und Hydrazinhydrat in w. A. Farblose, fadenartige Krystalle aus A. F. 216° unter Aufschäumen; ll. in h. Chlf. u. Essigester; wl. in Bzl. und Ä.; ll. in verd. Säure u. Lauge. — *2-Phenyl-2-hydrazino-4-benzal-5-ketotetrahydrooxazol*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$ (IX.). Aus Benzoylaminozimtsäurelactimid und Hydrazinhydrat in w. A. Farblose Nadeln aus A. F. 153—154°; ll. in Aceton, Essigester; wl. in Bzl., Ä. und W.; ll. in verd. Säure und Lauge. — Hydrochlorid. Krystalle; wl. in starker Salzsäure. F. 124—125° unter Gasentw. — *2-Phenyl-2-benzalhydrazino 4-benzal-5-ketotetrahydrooxazol*, $C_{23}H_{19}O_2N_3$. Aus vorstehender Verb. und Benzaldehyd in A. Farblose, keilförmige Krystalle aus A. Über 145° Gelbfärbung, F. gegen 220° unter Gasentw.; ll. in h. Essigester, Chlf. und Eg.; wl. in Bzl. und Ä. — *2-Methyl-2-hydrazino-4-benzal-5-ketotetrahydrooxazol*, $C_{11}H_{13}O_2N_3 + H_2O$. Aus Acetylaminozimtsäurelactimid und Hydrazinhydrat in w. A. Derbe Krystalle oder Nadelbüschel aus A. Bei 145° Trübung, bei 160° Gelbfärbung. F. gegen 180° unter Zers.; ll. in k. Eg., h. W., Essigester und Chlf.; wl. in Bzl. und Ä.; l. in Alkali. — *α-Benzoylaminoisobuttersäurenitril*. Aus Aminoisobuttersäurenitril und Benzoylchlorid in Pyridin. Nadeln aus A. F. 168°; ll. in h. A., Eg., Aceton, Ä.; wl. in Bzl. — *α-Benzoylaminoisobuttersäure*. Aus dem Nitril durch Verseifung. Prismen. F. 199°. — *α-Benzoylaminoisobuttersäurelactam* (*Benzoylaminoisobuttersäureanhydrid*) (X.). Aus der Säure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Destillation im Vakuum. Liefert mit Hydrazinhydrat in w. A. *2-Phenyl-2-hydrazino-4,4-dimethyl-5-ketotetrahydrooxazol*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$ (XI.). Nadeln aus Bzl. F. 134°; ll. in W., A., Eg., Chlf.; zwl. in Bzl. und Ä.; sll. in Natronlauge. — *α-Benzoylaminoisobuttersäurehydrazid*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$ (XII.). Aus Benzoylaminoisobuttersäurechlorid und Hydrazinhydrat mit Ä. Nadeln aus A. F. 248°

unter Gelbfärbung; ll. in A.; zwl. in W., Bzl. und Ä.; ll. in Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2295—2303. 13/12. [7/11.] 1919. Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.) POSNER.

George Armand Robert Kon und **Jocelyn Field Thorpe**, *Bildung und Reaktionen der Iminoverbindungen.* Teil XIX. *Die Chemie des Cyanacetamids und die Guareschikondensationen.* (Teil XVIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 1586; C. **1913**. II. 1752.) Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Ketonen in Ggw. von Piperidin entstehen, wie aus dem Verhalten ihrer sofort sich bildenden Umwandlungsprodd. hervorgeht, Verbb. der trans-Form (I.), während die Kondensation nach GUARESCHI mit Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 im wesentlichen zur cis-Form (II.) führt. Verbb. vom Typus I. oder II. konnten zwar bisher nicht isoliert werden, sondern nur ihre intramolekularen Kondensationsprodd., beim Cyclopentanon gelang es aber, das einfache Kondensationsprod. III. zu fassen, das mit HNO_2 zwar α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäure (IV.) gibt, trotzdem aber die Formel III. hat, da es sich mit mehr Cyanacetamid zur Diiminverb. V. kondensiert. Wenn in allen Fällen ein entsprechendes Zwischenprod. entsteht, dann wird es verständlich, daß die Addition der zweiten Molekel Cyanacetamid hauptsächlich zur beständigeren trans-Form führt; da aber die cis-Form die Neigung hat, ein NH_4-Salz (VI.) zu bilden, muß die in Ggw. von alkoh. NH_3 auszuführende Rk. nach GUARESCHI als eine erzwungene Rk. betrachtet werden. Hiermit steht im Zusammenhang, daß die letztere Rk. noch eintritt, wenn die rein katalytische Cyanacetamidkondensation ausbleibt, beispielsweise bei den Ketonen, die in Nachbarstellung zum CO ein tert. C haben; sind beide benachbarten C tertiär oder eines von diesen quartär, so versagen beide Kondensationsmethoden. Die in Teil XVIII. gemachten entgegenstehenden Angaben, wonach bei der Cyanacetamidkondensation α-ständige Alkyle verdrängt werden, sind irrtümlich u. finden ihre Erklärung in der Verunreinigung der verwendeten Ketone mit den niederen Homologen.



Experimentelles. *2-Methylcyclohexanon*, über das Semicarbazon gereinigt, kondensiert sich nicht mit *Cyanacetamid.* — *α,α'-Dicyan-2-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure-ω-imid*, $C_{13}H_{15}O_2N_3$ (VII.), aus 2-Methylcyclohexanon und 2 Mol. *Cyan-*

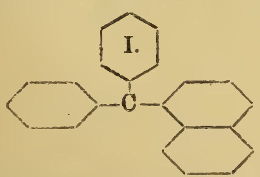
essigsäureäthylester in Ggw. von mehr als 3 Mol. NH_3 in A. bei 40° in 48 Stdn. in geringer Ausbeute, Tafeln aus 50%ig. A., F. 245° (geringe Zers.). — *α,α'-Dicarbamyl-2-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure-ω-imid*, $C_{13}H_{19}O_4N_3$ (VIII.), aus *α,α'*-Dicyan-2-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure-*ω*-imid in 10 Tln. konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. in 24 Stdn., Tafeln aus A., F. 275° (Zersetzung). — *2-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure*, $C_{11}H_{18}O_4$ (IX.), aus *α,α'*-Dicyan-2-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure-*ω*-imid bei der Hydrolyse mit 60%ig. H_2SO_4, Tafeln aus verd. A. oder Nadeln aus Bzl., F. 148°; das mit Acetylchlorid erhaltene Anhydrid krystallisiert nicht; $Ag_2 \cdot C_{11}H_{16}O_4$, weißer Nd. — *α,α'-Dicyan-2,4-dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure-ω-imid*, $C_{14}H_{17}O_2N_3$ (X.), aus *2,4-Dimethylcyclohexanon* und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3, Tafeln aus A., F. 236°; wird durch 60%ig. H_2SO_4 in *2,4-Dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure*, $C_{12}H_{20}O_4$, Nadeln aus sehr verd. A., F. 152°, swl. in Bzl., verwandelt. — *2,4-Dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäureanhydrid*, $C_{12}H_{18}O_3$, aus der Säure beim Kochen mit Acetylchlorid, Tafeln aus PAe. + Bzl., F. 68,5°, gibt mit Anilin in Bzl. das *Semianilid*, $C_{18}H_{25}O_3N$, Blättchen aus verd. A., F. 151°. — *α,α'-Dicyan-2-methyl-5-isopropylidencyclohexan-1,1-diessigsäure-ω-imid*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$ (XI.), aus *Dihydrocarvon* u. Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3, Nadeln aus verd. A., F. 198 bis 199° nach dem Sintern und Dunkelwerden bei 197°, wird bei der Hydrolyse weitgehend zersetzt. — *α,α'-Dicyan-2-methylcyclopentan-1,1-diessigsäure-ω-imid*, $C_{12}H_{13}O_2N_3$ (XII.), aus *2-Methylcyclopentanon* u. Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3, Tafeln aus A., F. 237°, liefert bei der Hydrolyse mit 60%ig. H_2SO_4 *2-Methylcyclopentan-1,1-diessigsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 112°.

α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäureamid, $C_8H_{10}ON_2$ (III., IV.), aus *Cyclopentanon* u. Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin, Nadeln aus W., F. 134°, ll. in A., gibt in konz. H_2SO_4 mit 20%ig. wss. $NaNO_2$ *α-Cyan-Δ^1-cyclopentenessigsäure*, $C_8H_9O_2N$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 130—131° (Harding, Haworth, Journ. Chem. Soc. London **97**. 486; C. **1910**. I. 1714). — Wenn bei der Kondensation von Cyclopentanon mit Cyanacetamid das Cyancyclopentenacetamid durch Zusatz von A. in Lsg. gehalten wird, entsteht *Cyclopentan-1,1-dimalonsäure-ω-diiminodiimid*, $C_{11}H_{14}O_2N_4$ (V.), mikrokrystallinischer Stoff mit $^1/_2$ H_2O, F. 287° (Zers.), wird sehr leicht hydrolysiert, kann aus der Lsg. in verdünnten Mineralsäuren nur durch sofortiges Eingießen in wss. Natriumacetat fast unverändert abgeschieden werden. — *Cyclopentan-1,1-dimalonsäure-ω-diimid*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (XIII.), aus dem Diiminodiimid bei kurzem Kochen mit verdünnter HCl, Tafeln aus A., zersetzt sich bei etwa 360°, wl. in organischen Flüssigkeiten, langsam in Na_2CO_3 löslich; liefert beim Kochen mit 20%ig. wss. KOH in $^3/_4$ Stdn. *Cyclopentan-1,1-dimalonsäuremonoamid*, $C_{11}H_{17}O_7N$ = $C_4H_8{>}C[CH(CO_2H)_2] \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle aus W., F. 157° (lebhafte Zers.), das beim Kochen mit 10%ig. NaOH in *Cyclopentan-1,1-dimalonsäure*, $C_{11}H_{14}O_8$ = $C_4H_8{>}C[CH(CO_2H)_2]_2$, Tafeln aus HCl, zerfällt bei 169° in CO_2 u. Cyclopentan-1,1-diessigsäure, übergeht. — *Cyclopentan-1,1-diessigsäureimid*, $C_9H_{13}O_2N = C_4H_8{>}C{<}(CH_2 \cdot CO)_2{>}NH$, aus Cyclopentan-1,1-dimalonsäuremonoamid beim Erhitzen oberhalb F., Tafeln aus W., F. 153°. — *Cyclopentan-1,1-diessigsäure*, $C_9H_{14}O_4$ = $C_4H_8{>}C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, aus der 1,1-Dimalonsäure bei 169°, aus Cyclopentan-1,1-dimalonsäure-*ω*-diiminodiimid oder -*ω*-diimid bei der Hydrolyse mit 60%ig. H_2SO_4, Nadeln aus W., F. 176—177°, wl. in Bzl.; $Ag_2 \cdot C_9H_{12}O_4$, weißer Nd. — *Cyclopentan-1,1-diessigsäureanhydrid*, $C_9H_{12}O_3$ = $C_4H_8{>}C{<}(CH_2 \cdot CO)_2{>}O$, aus der Säure beim Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid, Blättchen aus PAe. + Bzl., F. 68°, gibt beim Kochen mit Anilin in Bzl. das *Semianilid*, $C_{15}H_{19}O_3N$, Blättchen aus A., F. 118°. — *α,α'-Dicyancyclopentan-1,1-diessigsäure-ω-imid*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $C_4H_8{>}C{<}[CH(CN) \cdot CO]_2{>}NH$, aus Cyclopentanon u. Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 in 50% Ausbeute, Nadeln aus verd. A., F. 179—180°, gibt mit k. konz. H_2SO_4 *α,α'-Dicarbamylcyclopentan-1,1-diessigsäure-ω-imid*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$ = $C_4H_8{>}C{<}[CH(CO \cdot NH_2)]_2$

>NH, Prismen aus A., wird bei 285° dunkel und verkohlt bei 310°, wird durch 60%ig. H_2SO_4 zu Cyclopentan-1,1-diessigsäure hydrolysiert, die auf diesem Wege gut dargestellt werden kann.

Methylisopropylketon kondensiert sich nicht mit Cyanacetamid, wohl aber mit Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 zu *α,α'-Dicyan-β-methyl-β-isopropylglutarsäure-ω-imid*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $[(CH_3)_2CH](CH_3)C<[CH(CN)\cdot CO]_2>NH$, Tafeln aus A., F. 233—234°, das durch 60%ig. H_2SO_4 zu *β-Methyl-β-isopropylglutarsäure*, $C_9H_{16}O_4$ = $C(CH_3)[(CH_3)_2CH](CH_2\cdot CO_2H)_2$, Tafeln aus Bzl., F. 100°, hydrolysiert wird, die durch sd. Acetylchlorid in *β-Methyl-β-isopropylglutarsäureanhydrid*, $C_9H_{14}O_3$, Tafeln aus PAe., F. 41—42°, verwandelt wird. — *α,α'-Dicyan-β-methyl-β-ψ-butylglutarsäure-ω-imid*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $[CH(CH_3)(C_2H_5)](CH_3)C<[CH(CN)\cdot CO]_2>NH$, aus *Methyl-ψ-butylketon* und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 in sehr kleiner Ausbeute, Tafeln aus A., F. 215—216°. — *α,α'-Dicyan-β-methyl-β-(α-benzyläthyl)glutarsäure-ω-imid*, $C_{17}H_{17}O_2N_3$ (XIV.), aus *Benzyläthylmethylketon* und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 in sehr schlechter Ausbeute, Nadeln aus verd. A., F. 223—224°. — *Benzylisopropylketon*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$, aus einem Gemisch von phenylessigsaurem und isobuttersaurem Ca beim Destillieren im CO_2-Strom, Kp. 238—240°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3$, Würfel aus A., F. 138°; das Keton kondensiert sich weder mit Cyanacetamid, noch mit Cyanessigester. — *α,α'-Dicyan-β-benzyl-β-äthylglutarsäure-ω-imid*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $(C_7H_7)(C_2H_5)C<[CH(CN)\cdot CO]_2>NH$, aus *Benzyläthylketon* und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 in ziemlich guter Ausbeute, Nadeln aus A., F. 214—216°. — *α,α'-Dicyan-β-benzyl-β-methylglutarsäure-ω-imid*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $(C_7H_7)(CH_3)C<[CH(CN)\cdot CO]_2>NH$, aus *Benzylmethylketon* und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 in guter Ausbeute, Nadeln aus A., F. 246 bis 247°, zers. sich dicht oberhalb F. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 686—704. Juni [3/6.] 1919. South Kensington, The Imperial College of Science and Technologie.) FRANZ.

M. Gomberg und **C. S. Schoepfle**, *Triphenylmethyl*. Teil 29. *Eine Studie über die Eigenschaften des Diphenyl-α-naphthylmethyls*. (Teil 28. vgl. GOMBERG und JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 1674; C. **1918**. I. 271.) Um Vergleiche mit den Eigenschaften des *Triphenylmethyls* anzustellen, ist das *Diphenyl-α-naphthylmethyl* (I.) hergestellt und eingehend untersucht. *Diphenyl-α-naphthylmethylchlorid*, $C_{23}H_{17}Cl$. Das Diphenylnaphthylcarbinol wird erhalten durch Kondensation von Benzophenon und α-Naphthylmagnesiumbromid. Das Chlorid resultiert, indem man auf das Carbinol in Bzl. Acetylchlorid einwirken läßt. Große, farblose Krystalle aus Bzl. vom F. 170—171°. Das entsprechende *Bromid*, $C_{23}H_{17}Br$, bildet farblose, stabile Krystalle vom F. 165—166° (unter geringer Zers.). Wird eine absolut alkoholische Lsg. des Chlorids mit $NaOC_2H_5$ behandelt, oder leitet man HCl in die alkoh. Lsg. des Carbinols oder des Chlorids, so wird *Diphenylnaphthyläthyläther* in Form gut ausgebildeter, farbloser Krystalle gebildet. F. 132°. — *Diphenyl-α-naphthylmethyl*, $C_{23}H_{17}$ = I. 4 g des Chlorids und 4 g molekulares Ag werden in einer 100 g-Flasche mit trockenem Bzl. überschichtet u. mehrere Stunden geschüttelt. Man hebert die klare Fl. in den früher (GOMBERG, SCHOEPFLE, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 1659; C. **1918**. I. 269) beschriebenen App. und destilliert das Bzl. im Vakuum ab. Aus h. Aceton unter Luftabschluß farblose Krystalle.

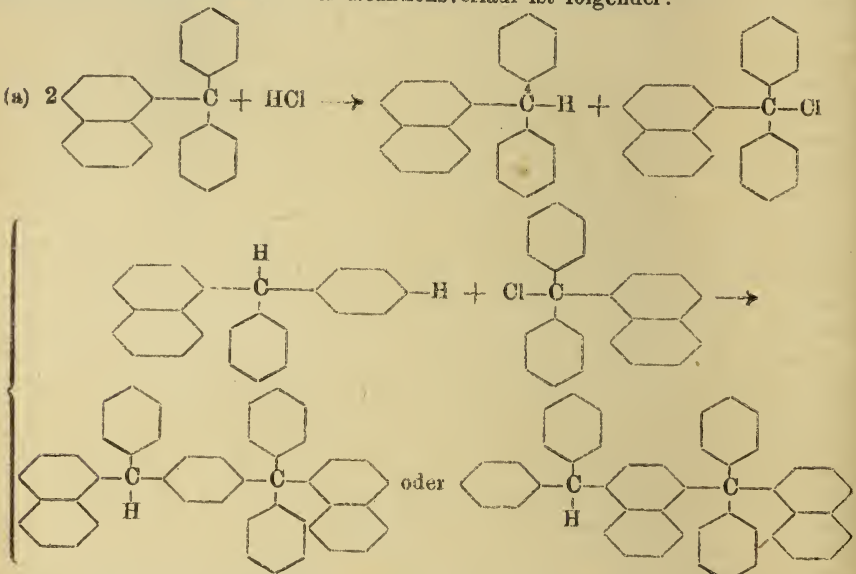


II.

$$(C_6H_5)_2:\underset{\displaystyle C_{10}H_7}{C}—O—O—\underset{\displaystyle C_{10}H_7}{C}:(C_6H_5)_2$$

F. in CO_2-Atmosphäre unscharf zwischen 135 und 137°. Am Lichte werden die

Krystalle gelb. Die Lsg. ist tiefrotbraun. — *Diphenylnaphthylmethylperoxyd*, $C_{46}H_{34}O_2$ = II. Die Apparatur ist in einer früheren Arbeit (l. c.) beschrieben. Aus h. CS_2 sehr kleine, farblose Krystalle. F. (unter Zers.) 172—173°; unl. in Ä., PAe. und Bzl.; wl. in CS_2. — Läßt man Jod in Bzl. auf eine Lsg. des freien Radikals in Brombenzol einwirken, so werden ca. 60% Jod absorbiert. Eine Isolierung des *Jodids* gelang nicht. Läßt man NaJ auf das Chlorid einwirken, so resultiert Diphenylnaphthylmethan. Verwendet man überschüssiges Jod, so wird ein äußerst unstabiles *Perjodid* gebildet, als Zersetzungsprodukt wird Diphenylnaphthylmethan gebildet. — *Anilid*, $C_{29}H_{23}N = (C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C—N(H)C_6H_5$. B. durch Einw. von Anilin auf das Jodid, bezw. Chlorid. Büschel kleiner, farbloser Krystalle aus PAe., F. 151°. — Läßt man auf eine Lsg. von Diphenylnaphthylmethyl in der Kälte HCl einwirken, so tritt Entfärbung ein unter B. von Diphenylnaphthylmethan und Diphenylnaphthylmethylchlorid u. einer geringeren Menge der „Polymeren" des freien Radikals. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Man läßt 150 ccm mit HCl gesättigtes Bzl. auf 2,4625 g Diphenylnaphthylmethyl einwirken. Nach der Entfärbung wird das Bzl. im Vakuum abdestilliert. Ca. 80% treten nach der Gleichung (a) in Rk., 20% nach der Gleichung (b). Zur Isolierung der „*Polymeren*" $C_{46}H_{34}$ werden 10 g Diphenylnaphthylmethylchlorid in 150 ccm mit HCl gesättigtem Bzl. und 20 g molekularem Ag geschüttelt. Die Lsg. wird sofort dunkel gefärbt infolge B. des freien Radikals, welches mit HCl in Rk. tritt. Das Chlorid, welches als ein Reaktionsprodukt der HCl-Einw. auf das freie Radikal entsteht, wird durch das molekulare Ag aufgespalten. Nach mehrstündigem Schütteln wird das Gemisch farblos. Es resultieren Diphenylnaphthylmethan u. die „Polymere". Erstere Verb. wird durch Extraktion mit A. entfernt. Die Ausbeute beträgt ca. 3 g. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen dem p-Benzohydryltetraphenylmethan (GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3914; **36**. 376; C. **1903**. I. 84. 715); ll. in h. Bzl., wl. in h. Eg., unl. in A., Ä. und PAe. Aus Bzl. + PAe. sehr kleine, farblose Krystalle vom F. 234—235°. — Bei der Reduktion des Diphenyl-α-naphthylmethyls mit H_2 in Ggw. von Platinschwarz resultiert quantitativ Diphenylnaphthylmethan. — Im Gegensatz zu dem Triphenylmethyl ergibt das Diphenyl-α-naphthylmethyl mit keinem Lösungsmittel (untersucht sind Äther, Ester,

Ketone, Nitrile und KW-stoffe) Additionsverbb. — Gegen Licht ist Diphenyl-α-naphthylmethyl beständiger als Triphenylmethyl, nach längerem Stehen tritt B. von Diphenyl-α-naphthylmethan ein. — Bei Tempp. von etwa 60° ist Diphenyl-α-naphthylmethyl in der monomolekularen Phase vorhanden, oberhalb dieser Temp. erfährt das Mol.-Gew. eine Verringerung, deren Grund nicht erwiesen werden konnte. Die Temp., sowie die Konzentration üben einen starken Einfluß auf den Dissoziationsgrad freier Radikale aus, während die Art des Lösungsmittels nur von geringem Einfluß ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1655—76. Oktober [22/7.] 1919. Ann Arbor [Mich.], Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

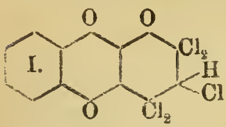
Wilhelm Csányi, *Über die Kondensation von Phthalylchlorid mit α-Naphthol.* In gedrängter Form sieht sich der Vf. nach dem Erscheinen der Arbeit von E. A. WERNER (Journ. Chem. Soc. London **113**. 20; C. **1919**. I. 456) veranlaßt, über Beobachtungen bei der Kondensation von Phenolen mit Phthalylchlorid zu berichten. Das von E. A. WERNER nach dem Verf. von S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH (vgl. Biochem. Ztschr. **24**. 384; C. **1910**. I. 1748) erhaltene *α-Naphthofluoran* wurde vom Vf. als der *Neutralester des α-Naphthols mit der Phthalsäure* erkannt. $C_{28}H_{16}O_4$, nadelförmige, hellgelbe Krystalle aus Xylol; aus A. umkrystallisiert, gelblichglänzende Nadeln vom F. 155°; mit alkoh. KOH tritt quantitativ Verseifung ein. Konz. H_2SO_4 löst in der Kälte nicht; beim Erwärmen färbt sich die Substanz zunächst gelb und löst sich dann unter Violett- und Rosafärbung; ll. in Eg., Chlf. und h. Bzl. Das *Naphthofluoran* entsteht erst bei Anwendung höherer Tempp., bezw. Kondensationsmitteln in erheblicher Menge. Außerdem wurde dabei ein in A. wl. Nebenprod. isoliert, das sich als das Isomere des bekannten, in Alkali mit blauer Farbe l. *α-Naphtholphthaleins* erwies; in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe l., entfärbt es sich langsam bei Anwendung überschüssiger Lauge.

Bei der Synthese nach SÖRENSEN u. PALITZSCH wurde beim Behandeln des nach der Extraktion mit Bzl. im Soxhlet resultierenden Prod. mit A. ein rötliches Pulver in geringer Menge erhalten, das *ortho-Phthalein*, $C_{28}H_{18}O_4$, l. in h. A.; gelblichrosa gefärbte, prismatische Nadeln vom F. 234—235°. In k. konz. H_2SO_4 löst sich der Körper mit ultramarinblauer Farbe, die beim Erwärmen in Eosinrot mit deutlich ockergelber Fluorescenz umschlägt. Durch Wasserentzug entsteht aus dem o-Phthalein das α-Naphthofluoran. Das in Alkali mit blauer Farbe l. Phthalein ist das p-Derivat, denn es ist zur Fluoranbildung nicht befähigt. α-Naphthofluoran gibt mit alkoh. KOH in der Wärme Grünfärbung, ebenso das ortho-α-Naphtholphthalein, nachdem es ca. 10° über seinen F. erhitzt wurde. — Wie beim Phenolphthalein, stellen sich auch hier die Gleichgewichte zwischen der Lacton-, Chinon- und Carbinolform ein. Die Indicatoreigenschaften des ortho-α-Naphtholphthaleins werden an anderer Stelle noch veröffentlicht.

Bei Abänderung der Arbeitsbedingungen kann die ortho-Kondensation in den Vordergrund gerückt werden. Zusatz von $AlCl_3$ oder Phthalsäureanhydrid und von wasserfreiem Zinntetrachlorid und gelindes Erhitzen läßt hauptsächlich *o-Phthalein* entstehen. Diese Erscheinung wird durch das Reguliergesetz (SKRABAL, Monatshefte f. Chemie **32**. 815; C. **1912**. I. 472 u. frühere Arbeiten) erklärt. Das System Phthalylchlorid-α-Naphthol wird am Schluß der Arbeit eingehend besprochen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1788—93. 27/9. 1919. Chem. Inst. d. Univ. Graz) PFLÜCKE.

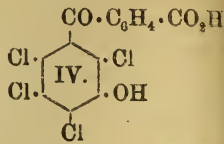
K. Fries und **E. Auffenberg**, *Über einen neuartigen Abbau in der Anthrachinonreihe.* Das Hydrochlorid des α-Aminoanthrachinons wird durch erschöpfende Chlorierung in *1-Keto-2,2,3,4,4-pentachlor-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon* (I.) übergeführt. Dieses liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür das *2,4-Dichlor-1-oxyanthrachinon* (II.) und beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in Eg. das *2,3,4-Tri-*

chlor-1-oxyanthrachinon (III.) und die *o-[2,3,4,6-Tetrachlor-5-oxybenzoyl]-benzoesäure* (IV.), die ausschließlich beim vorsichtigen Erwärmen des Pentachlorketons mit konz. Schwefelsäure entsteht, bei der Acetylierung ein sodalösliches Monoacetat liefert u. beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf höhere Temp. in Phthalsäure und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol gespalten wird.



II. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6HCl_2\cdot OH$

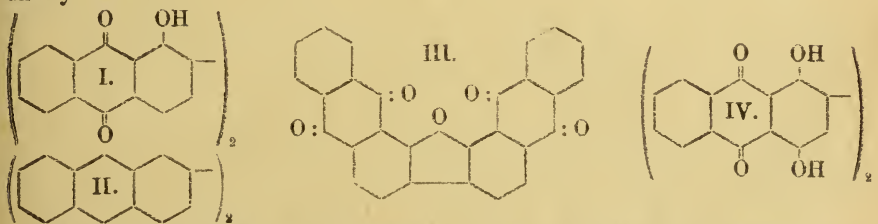
III. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6Cl_3\cdot OH$



1-Keto-2,2,3,4,4-pentachlor-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon (I.). Bei der Einw. von Chlor auf salzsaures α-Aminoanthrachinon in Eg. Tafeln aus Eg.; F. 166—168° (Zers.); ll. in Chlf. und Bzl., zl. in Eg. und A., wl. in Bzn. und PAe. Wird von h., konz. Salpetersäure nicht angegriffen. — *2,4-Dichlor-1-oxyanthrachinon* (II.). Aus der Pentachlorverb. in Eg. mit Zinnchlorür in Eg. Orangefarbene Nadeln aus Eg.; F. 242°; wl. in A., leichter l. in Eg. und Bzl., swl. in Bzn. Gibt leuchtend rote, in W. wl. Alkalisalze. — *2,3,4-Trichlor-1-oxyanthrachinon* (III.). Aus der Pentachlorverb. und Ammoniumchlorid in sd. Eg. Orangefarbene Nadeln aus Eg.; F. 214°; wl. in A. und Bzn., leichter l. in Eg. und Bzl. Löst sich unverändert in h., rauchender Salpetersäure und in h., konz. Schwefelsäure. Wird beim Behandeln seiner Eg.-Lsg. mit Chlor nicht angegriffen. — *o-[2,3,4,6-Tetrachlor-5-oxybenzoyl]-benzoesäure* (IV.). Aus der Pentachlorverb. mit Salmiak in sd. Eg. neben dem Trichloroxyanthrachinon oder beim Lösen in w., konz. Schwefelsäure. Drusen aus Eg.; F. 277—278°; ll. in A., weniger l. in Eg., wl. in Bzl., Chlf., Bzn. Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Gasentw. in Phthalsäure und das bei 70° schm. 2,3,4,5-Tetrachlorphenol gespalten. Wird beim Kochen mit 50%ig. KOH und beim Behandeln mit Zinnchlorür nicht verändert. — *Na-Salz.* Gelb; wl. in Natronlauge. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_8O_5Cl_4$. Aus der Säure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Prismatische Krystalle aus Eg.; F. 213°; l. in Soda; wird beim Erhitzen mit Natronlauge unter Rückbildung der Säure verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 23—28. 17/1. 1920. [20/11. 1919.] Braunschweig, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Schmidt.

R. Scholl, E. Schwinger und **O. Dischendorfer**, *Über den oxydativen Aufbau von Oxybianthrachinonylen aus Oxyanthrachinonen.* 2. Mitteilung: *Versuche mit Erythrooxyanthrachinon und Chinizarin.* (1. Mitteil. vgl. Scholl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1829; C. **1920**. I. 12.) Die Verss. mit *Erythrooxyanthrachinon* bestätigen die Angaben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer (D.R.P. 167461; C. **1906**. I. 1068), wonach beim Verschm. mit Kali als Hauptprod. (neben Alizarin) die luftempfindliche Hydroverb. einer swl., sehr beständigen phenolartigen Verb. $C_{28}H_{14}O_6$ entsteht. Die Verb. gibt bei der Zinkstaubdest. *2,2'-Bianthryl* (II.) u. spaltet beim Erhitzen H_2O ab unter Bildung eines Furanderivats, *2,2'-Bianthrachinonylen-1,1'-oxyd* = III., hat demnach selbst die Konstitution I. Ihre B. in der Kalischmelze erfolgt offenbar in der Weise, daß die Carbonyle eines Mol. Erythrooxyanthrachinon die beim Zusammentritt zweier Moleküle austretenden H-Atome aufnehmen unter B. einer Dihydroverb. vom Anthrahydrochinontypus, die sich beim Einblasen von Luft in die wss. Lsg. der Schmelze zu *1,1'-Dioxy-2,2'-bianthrachinonyl* (I.) oxydiert. Demnach setzt auch bei freier p-Stellung zu einem Hydroxyl die Oxydation in der o-Stellung ein, unter B. von hydroxylierten 2,2'-Bianthrachinonylen. — *Chinizarin* (vgl. D.R.P. 146223; C. **1903**. II. 1299) liefert beim Erhitzen mit Sodalsg. das Reduktionsprod. einer Verb. $C_{28}H_{14}O_8$, die bei der Zinkstaubdest. in 2,2'-Bianthryl (II.), beim Verschm. mit Chlorzink in ein Furanderivat übergeht, somit *1,4,1',4'-Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl* = IV. ist.

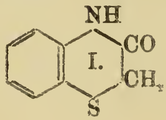
Versuche. 1-Oxyanthrachinon wird durch Kaliumhypochlorit unter den bei der Oxydation des Alizarins (a. a. O.) innegehaltenen Bedingungen nicht merklich angegriffen. Zur Darst. von *1,1'-Dioxy-2,2'-bianthrachinonyl*, $C_{28}H_{14}O_6$ = I., trägt man 15 g reines 1-Oxyanthrachinon innerhalb $^1/_4$ Stde. in eine auf 210—220° erhitzte Schmelze aus 100 g KOH u. 25 g H_2O unter Rühren ein, hält $5^1/_2$ Stdn. auf dieser Temp., kocht die Schmelze mit 1,5 l W. u. bläst Luft ein bis zur Oxydation der Leukoverbb. Verb. I. bildet bräunlich- bis rötlichgelbe Nadeln (aus 30—40 Tln. sd. α-Nitronaphthalin), schm. bei raschem Erhitzen bei 480° unter Zers.; l. in ca. 500 Tln. sd. Nitrobenzol und ca. 25 Tln. sd. α-Nitronaphthalin, braunrot l. in w. konz. H_2SO_4. Durch Zinkstaubdest. im Wasserstoffvakuum entsteht *2,2'-Bianthryl* (II.), durch 20 Minuten langes Erhitzen in CO_2 auf 500° erhält man *2,2'-Bianthrachinonylen-1,1'-oxyd*, $C_{28}H_{12}O_5$ = III.; grünlichgelbe, mkr. Nadeln (aus 300 Tln. sd. Nitrobenzol), orangerot l. in konz. H_2SO_4. Verb. III. gibt mit Alkalilauge auch in amorpher Form keine Salze, mit alkal. Natriumhydrosulfit beim Erwärmen eine lachsrote Küpe. — 15 g Chinizarin (l. in 12—13 Tln. sd. Eg.) werden mit 30 g Na_2CO_3 und 240 g H_2O im Autoklaven 6 Stdn. auf 125° erhitzt; dann wird NaOH zugesetzt, bei Siedetemp. Luft eingeleitet, bis die ursprünglich braune Fl. tiefblau geworden ist, und filtriert; die blaue Lsg. enthält neben unverändertem Chinizarin einen Kolloidkomplex von Chinizarinnatrium mit dem im Nd. enthaltenen Salz. Der im wesentlichen aus dem Na-Salz des Tetraoxybianthrachinonyls bestehende Nd. wird wiederholt mit sehr verd. NaOH ausgekocht, dann mit HCl zerrieben. *1,4,1',4'-Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl*, $C_{28}H_{14}O_8$ = IV., rote Nädelchen (aus sd. Nitrobenzol), zers. sich bei raschem Erhitzen von ca. 400° ab und schm. bei 420 bis 430°; sublimiert im CO_2-Vakuum (15—20 mm) in dunkelroten Nadeln; wl. in sd. Nitrobenzol mit violettstichig roter Farbe, leichter l. in Chinolin. Violettstichig rot l. in konz. H_2SO_4; mit NaOH entsteht ein unl., schwarzblaues Salz. Vakuumzinkstaubdest. bei mäßiger Rotglut im H-Strom (15—20 mm) ergibt 2,2'-Bianthryl = II.

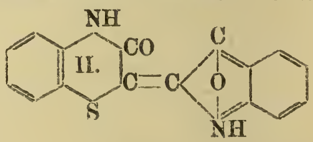


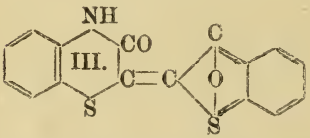
Anhang. Die nach der Vorschrift von A. G. und W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. London **53**. 831) durch Dest. von *anthrachinon-2-sulfosaurem Na* dargestellte, mit h. $Ba(OH)_2$ u. wenig Eg. ausgezogene, aus Nitrobenzol umkryst. und schließlich im Vakuum dest. *Verb.* $C_{28}H_{14}O_6$ liefert bei der Zinkstaubdest. im H-Vakuum als Hauptprod. Anthracen, außerdem 2,2'-Bianthryl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2254—61. 13/12. [4/11.] 1919. Dresden, Organ.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) Höhn.

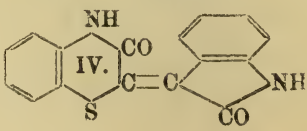
W. Herzog, *Über Farbstoffderivate des Benzoketodihydro-1,4-thiazins.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 516; C. **1918**. I. 1165.) Benzoketodihydro-1,4-thiazin (I.) liefert mit α-Isatinanilid den *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[indol]-indigo* = II. (Formulierung nach Claass, vgl. a. a. O.) mit Thionaphthenchinonanilid *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[thionaphthen]-indigo* = III., mit β-Isatinanilid den dem Farbstoff II. isomeren *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-s-[indol]-indigo* = IV. Die 3-Farbstoffe stehen tinktoriell erheblich hinter dem Indigoblau und Thioindigorot zurück; dies entspricht der Claassschen Auffassung, da im Molekül des Benzoketodihydro-1,4-thiazins eine chinoide Konstellation ausgeschlossen erscheint.

Versuche. Zur Darst. von *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[indol]-indigo*, $C_{16}H_{10}O_2N_2S$ = II., kocht man 1,65 g Benzoketodihydrothiazin mit 2,22 g α-Isatinanilid einige Stdn. in 10—12 g Benzoesäureäthylester. Braunviolette, matt metallglänzende Nadeln (aus wenig Pyridin oder Benzoesäureäthylester), schm. unter geringer Zers. über 300° und verwandelt sich dann in einen gelbroten Dampf; wl. in niedrig sd., leicht in hochsd. Lösungsmitteln. Die blauviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verd. rot (schließlich blauroter Nd. des Farbstoffs), beim Erwärmen unter Sulfurierung schmutzig weinrot; mit rauchender Schwefelsäure entsteht schon in der Kälte eine wasserlösliche Sulfosäure. Von sd. verd. Alkalien wird Verb. II. wenig, von h. Sodalsg. nicht angegriffen. Aus der mit Alkali in Hydrosulfit bei 70—80° erhältlichen, grünlichgelben Küpe vergrünt der Farbstoff leicht mit violetter Blume; Baumwolle wird blauviolett, Wolle rotviolett angefärbt. — *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[thionaphthen]-indigo*, $C_{16}H_9O_2NS_2$ = III., aus 1,65 g Ketothiazin I. und 2,39 g Thionaphthenchinonanilid in 12 g Acetanhydrid bei ca. 1-stdg. Kochen; gelbstichig rote, verfilzte Nadeln (aus Pyridin, Aniln oder Nitrobenzol), schm. über 300°, sublimiert beim Erhitzen. Die violette Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet beim Verd. den Farbstoff wieder in gelbroten Flocken aus, beim Erwärmen wird sie unter Sulfurierung rotviolett; rauchende Schwefelsäure löst blauviolett unter B. einer wasserlöslichen Sulfosäure, beim Erwärmen weinrot. Sd. verd. Alkalien greifen wenig an. Der frei verteilte Farbstoff (aus H_2SO_4 mit W.) gibt mit Alkali und Hydrosulfit bei 60—70° langsam eine gelbe Küpe mit geringer Affinität zur Faser. — *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-3-[indol]-indigo*, $C_{16}H_{10}O_2N_2S$ = IV.,









aus 1,65 g Benzoketodihydrothiazin und 2,22 g β-Isatinanilid in 15 g sd. Acetanhydrid (2—3 Stdn.); orangerote Nadeln, F. gegen 270°, sublimiert beim Erhitzen unter B. gelblichroter Dämpfe. Kirschrot l. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen unter Sulfurierung bräunlichrot, beim Verd. fällt der Farbstoff in gelbroten Flocken aus; blaustichig kirschrot l. in rauchender Schwefelsäure unter Sulfurierung, beim Erwärmen rötlichbraun. Kalte, verd. NaOH und verd. sd. Sodalsg. sind ohne Einw., h. Lauge zers. allmählich. Fein verteilt (aus H_2SO_4 mit W.) gibt der Farbstoff bei 60—70° eine rötlichgelbe Hydrosulfitküpe, aus der er schwach gelbrot vergrünt; die Affinität zur Faser ist gering. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2270—74. 13/12. [24/10.] 1919. Wien, Wissenschaftl. Lab. d. Kunstharzfabr. POLLAK.) HÖHN.

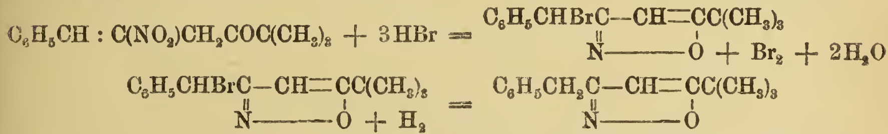
J. Bougault, *Das Jodantipyrin verhält sich wie ein Derivat der unterjodigen Säure.* Aus einer wss. Lsg. von Jodantipyrin (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **15**. 337; C. **1917**. II. 195) und in gleicher Weise, aber langsamer aus einer Lsg. von Bromantipyrin wird durch Zusatz von HCl u. KJ (auf Jodantipyrin berechnet) die doppelte Menge Jod frei. Ferner kann auch ohne den Zusatz von KJ in einer salzsauren Lsg. von Jodantipyrin durch tropfenweisen Zusatz von $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. das gesamte Jod abgespalten werden, was durch eine in geringem Umfange auch unter gewöhnlichen Umständen vorhandene Spaltung des Jodantipyrins erklärt werden mag. Dieses an Derivate der unterjodigen Säure erinnernde Ver-

halten, das auf eine Bindung des Jods am Stickstoff hinweist, ist mit der gebräuchlichen Konstitutionsformel des nach bisheriger Annahme am C jodierten Antipyrins nicht vereinbar. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **20**. 245—50. 16/10. 1919.) MANZ.

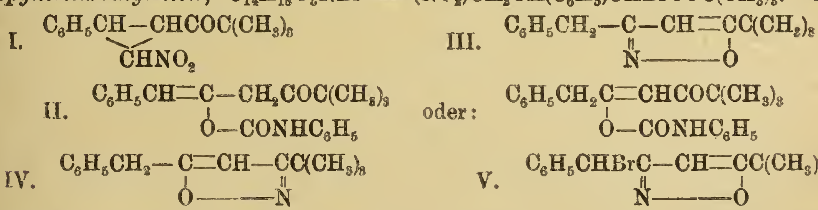
Elmer Peter Kohler und **M. Srinivasa Rao**, *Studien in den Cyclopropanreihen.* Teil IX. *Nitrocyclopropanderivate.* (Teil VIII.; vgl. KOHLER u. WILLIAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1644; C. **1920**. II. 252.) Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Cyclopropanderivat, welches an Stelle einer der Arylgruppen eine Alkylgruppe enthält, und zwar dem *1-Phenyl-2-trimethylacetyl-3-nitrocyclopropan* (I.). Die Verb. resultiert durch Einw. von Nitromethan auf Benzalpinakolin, Bromierung des erhaltenen Additionsprod. und Abspaltung von HBr aus dem Bromprod. Die Nitrocyclopropanverb. ergibt mit NaOH Ringspaltung unter B. des Diketons: $C_6H_5CH_2COCH_2COC(CH_3)_3$, identisch mit dem durch Kondensation von Phenylessigsäureäthylester mit Pinakolin erhaltenen Diketon. Addiert man HBr an die Cyclopropanverb., so resultiert eine Verb., die bei vorsichtigem Abspalten von HBr eine dem Cyclopropanderivat isomere Verb. ergibt. Läßt man auf diese HBr einwirken, so erhält man ein bromhaltiges Isoxazolderivat, welches bei der Reduktion ein Isoxazolderivat ergibt, identisch mit dem durch Einw. von NH_2OH auf das obige Diketon erhaltenen Isoxazolderivat. Die Rkk. sind durch folgende Gleichungen erklärbar:

$$\text{I.} + HBr = C_6H_5CHBrCHNO_2CH_2COC(CH_3)_3$$

$$C_6H_5CHBrCHNO_2CH_2COC(CH_3)_3 \cdot HBr = C_6H_5CH:C(NO_2)CH_2COC(CH_3)_3$$



Experimenteller Teil. *γ-Nitro-β-phenylpropyltertiärbutylketon*, $C_{14}H_{19}O_3N = (NO_2)CH_2CH(C_6H_5)CH_2COC(CH_3)_3$. Eine sehr stark konz. Lsg. von $NaOCH_3$, die 3 g Na enthält, gibt man zu einer Lsg. von 19 g Benzalpinakolin u. 4 g Nitromethan in 45 ccm trockenem Methylalkohol. Man schüttelt das Gemisch bis zur völligen Lsg. des gesamten Na-Nitromethans und kühlt dann sofort ab. Man säuert Tropfen für Tropfen mit Eg. unter starkem Rühren an. Man wäscht mit k. Methylalkohol u. dann mit W. Aus Methylalkohol kleine, farblose Platten vom F. 74°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. — *γ-Nitro-β-phenyl-α-brompropyltertiärbutylketon*, $C_{14}H_{18}O_3NBr = (NO_2)CH_2CH(C_6H_5)CHBrCOC(CH_3)_3$. Man



suspendiert das Nitroketon in Chlf. oder CCl_4 und bromiert, falls reines Nitroketon verwendet wird, in der Kälte, sonst bei dem Kp. des Lösungsmittels. Es resultieren zwei isomere Verbb., die eine (F. 74—75°) wird durch Extraktion mit Methylalkohol aus dem Reaktionsgemisch erhalten. Die höher schm. *Isomere* (F. 143 bis 144°) ergibt mehrfach aus Methylalkohol große Nadeln. Swl. in A. und Methylalkohol, wl. in Chlf. und CCl_4, ll. in Aceton. Die niedriger schm. Isomere bildet farblose Platten. Diese Isomere wandelt sich beim Kochen mit Kaliumacetat in Methylalkohol leicht in die höher schm. Iomere um. — *1-Phenyl-2-trimethylacetyl-3-nitrocyclopropan*, $C_{14}H_{17}O_3N$ = I. Eine konz. Lsg. der gemischten Bromverbb.

in Methylalkohol wird mit 8 g Kaliumacetat $^1/_2$ Stde. gekocht. Zu der kochenden Lsg. gibt man weitere 8 g Kaliumsalz und kocht 15 Min. Die Hälfte des Methylalkohols wird abdestilliert und das Gemisch in der Kälte zum Krystallisieren gebracht. Man wäscht mit wenig Methylalkohol und dann mit W. Aus Methylalkohol große, durchsichtige Würfel vom F. 94°. Mit Ausnahme von Lg. in allen organischen Lösungsmitteln ll. — *Phenacetyltrimethylacetylmethan*, $C_{14}H_{18}O_2$ = $C_6H_5CH_2COCH_2COC(CH_3)_3$:

$$\left[\text{Enolformen: } \underset{\text{OH}}{C_6H_5CH : \overset{|}{C}}\text{—}CH_2COC(CH_3)_3 \quad \text{und: } \quad C_6H_5CH_2\underset{\text{OH}}{\overset{|}{C}} : CHCOC(CH_3)_3\right].$$

Eine Lsg. von 6 g Na in 50 ccm Methylalkohol (trocken) wird langsam unter ständigem Schütteln zu einer Suspension von 20 g des Cyclopropanderivats in 15 ccm Methylalkohol unter Eiskühlung gegeben. Das Gemisch wird dann auf der Maschine geschüttelt und nach mehreren Stdn. im Exsiccator über H_2SO_4 eingeengt. Man extrahiert mit Methylalkohol und säuert in der Kälte an. Aus Methylalkohol umkrystallisierbar. Zum Konstitutionsbeweis wurde die gleiche Verb. aus Phenylessigsäureäthylester und Pinakolin hergestellt. 2,3 g Na werden zu einer abgekühlten Lsg. von 32 g Phenylessigsäureäthylester und 15 g Pinakolin in 150 ccm trockenem Ä. hinzugesetzt. Man stellt die Lsg. in Eiswasser, dann läßt man bei Zimmertemp. bis zur Lsg. des gesamten Na stehen. Man säuert an, wäscht mit $NaHCO_3$ bis zur Entfernung der Phenylessigsäure aus u. schüttelt dann mit einer k. gesättigten Kupferacetatlsg. durch. Durch Ansäuern und Ätherextraktion resultiert das Diketon. Nadeln vom F. 44°. Ll. in Ä., wl. in A., swl. in Lg. Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton führt zu Benzoesäure und Trimethylessigsäuren, während die Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ zu Phenylessigsäure und Trimethylessigsäuren führt, woraus folgt, daß das Diketon wahrscheinlich auf zwei verschiedene Weise enolisierbar ist (s. o.). In alkoh. Lsg. resultiert mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. — *Phenylcarbamat des Diketons*, $C_{21}H_{23}O_3N$ = II. Zur B. werden 5 g Diketon und 5 g Phenylisocyanat 15 Min. auf 100°, dann 10 Min. auf 140—150° erwärmt. Man wäscht mit Bzl. und Ä. und krystallisiert aus Methylalkohol um. Ll. in Chlf. und Aceton, wl. in h. Methylalkohol, swl. in A. F. 130—132°. — *5-Benzyl-3-tertiärbutylisoxazol*, $C_{14}H_{17}ON$ = III. Eine Lsg. von 3 g Diketon, 3 g Hydroxylaminhydrochlorid u. 5 g KOH werden $^1/_2$ Stde. in 100 ccm Methylalkohol gekocht und dann in Eiswasser gegossen. Körnige, feste M. aus verd. Methylalkohol. F. 51°. — *3-Benzyl-5 tertiärbutylisoxazol*, $C_{14}H_{17}ON$ = IV. Das alkal. Filtrat des vorstehenden Isoxazols ergibt beim Ansäuern die Isomere vom F. 63° aus verd. Methylalkohol. — *β-Nitro-γ-brom-γ-phenylpropyltertiärbutylketon*, $C_{14}H_{18}O_3NBr$ = $C_6H_5CHBrCHNO_2CH_2NO_2COC(CH_3)_3$. B. durch Einw. von HBr in der Kälte, in Eg. auf das Nitrocyclopropanderivat. Aus Methylalkohol oder Ä. u. Lg. F. 66—67°. Die Verb. ist sehr unstabil. — *β-Benzal-β-nitroäthyltertiärbutylketon*, $C_{14}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_2COC(CH_3)_3$. Zu einer eisgekühlten Lsg. von 9 g der vorstehenden Verb. in 30 ccm Methylalkohol gibt man unter Schütteln 4 g pulverisiertes Kaliumacetat. Nach 12-stdg. Stehen im Eisschrank, aus Methylalkohol lange, gelbe Nadeln vom F. 53—54°. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton ergibt Benzaldehyd, woraus folgt, daß die Doppelbindung neben der Phenylgruppe liegt. — *5-Brombenzyl-3-tertiärbutylisoxazol*, $C_{14}H_{16}ONBr$ = V. Man sättigt eine Lsg. der ungesättigten Nitroverb. bei 0° mit HBr. Aus Methylalkohol, Nadeln vom F. 77—78°. Die Verb. ist äußerst stabil. Durch Einw. von H_2 resultiert das bromfreie Isoxazolderivat vom F. 50°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1697—1704. Okt. [27/8.] 1919. Cambridge [Mass.]. Harvard Univ. Chem. Lab.) Steinhorst.

E. Biochemie.

Raphael Dubois, *Symbiotische anaerobe und photogene Pseudozellen.* Durch Tiefenimpfung von lecithinhaltiger Fleischbrühepeptongelatine mit *Photobacterium sarcophilum* kann man photogene Pseudozellen und sogar parenchymatöse Pseudogewebe gewinnen, die dem photogenen Organ des Johanniswurms weitgehend ähneln, und in denen die Bakterien völlig durch sehr kleine Mikrokokken ersetzt erscheinen. Ersetzt man das Lecithin des Nährbodens durch Natriumnucleinat, so nehmen die Kolonien eine wesentlich andere Form an, die an den Thallus gewisser Algen oder Pilze erinnert. Man kann aber in diesen Erscheinungen keinen Beweis dafür sehen, daß die pathogenen Zellen bei Insekten oder Pflanzen, wie PIERANTONI annimmt, durch die Symbiose mit Bakterien hervorgerufen werden. (C. r. soc. de biologie **82**. 1016—18. 18/10.* 1919.) SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

A. F. Macculloch, *Das ätherische Öl von Juniperus procera, gewachsen in Nairobi, Britisch Ostafrika.* Das feinzerteilte Holz der Pflanze gab bei der Dampfdest. 2% eines *Öls* von zederholzähnlichem Geruche und einer D. 0,987 bei 15,5°; α_D^{20} (10 cm-Rohr) = —16°; n_D^{25} = 1,480. Das Öl ist in jedem Verhältnisse mit A. von 90% und mehr mischbar und l. in A. von 70% im Verhältnisse 1 : 60 (vgl. SCHIMMELs Bericht **1911**. 105). Der Gehalt des Öls an *Cedrol* hängt ab von der Dauer der Lagerzeit des zerkleinerten Holzes bis zur Dest. Hatte das Holz bis dahin einige Wochen in der Sonne gelegen, so erstarrte das dann destillierte Öl zu einer M. von Cedrolkrystallen. War das zerkleinerte Holz nicht der Sonne ausgesetzt gewesen u. einige Tage nach der Zerkleinerung destilliert worden, so enthielt das Öl 38% Cedrol. Das reine Cedrol bildet lange, weiße, nadelförmige Krystalle, F. 75,5°. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**. T. 364. 15/10. 1919.) RÜHLE.

H. E. Wunschendorff, *Die Saponine der Bockshornsamen.* Zur Isolierung des in den Bockshornsamen enthaltenen Saponins zieht man die mit l. siedendem PAe. entfetteten Samen mit der 4—5-fachen Menge h. 95%ig. A. aus, läßt die Lsg. bis zum nächsten Tag stehen, saugt die an den Wänden des Gefäßes abgeschiedene gelatinöse M. an der Pumpe ab, löst in 95%ig. h. A., fällt nach dem Erkalten mit Ä. Das durch wiederholte Ausfällung der alkoh. Lsg. mit Ä. gereinigte Saponin stellt ein krystallinisches, farbloses, aschefreies Pulver der empirischen Zus. $C_{40}H_{44}O_{21}$, F. 214—215°, ll. in W., wl. in k. konz. A., Eg., Bzn., Phenol, Äthylenbromid, Nitrobenzol, unl. in Ä., PAe., Aceton und Chlf., dar, das durch $^1/_2$-n. HCl nach halbstündiger Behandlung in d-Glucose und ein weißes, amorphes, in W. unl. Sapogenin gespalten wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **20**. 183—85. 16/9. 1919. Faculté de Médecine d'Alger.) MANZ.

Heber W. Youngken, *Bemerkungen über Kolokasie und Chayote.* Der unterirdische Teil der zu den Araceae gehörigen, bisher zumeist nur als Zierpflanze verwendeten Colocasia esculenta Schott besteht aus einem mittleren großen und vielen kleineren, mit Blattnarben besetzten Knollen, die neben dem als Ersatz für Spargel genossenen Teil des oberirdischen Stammes in verschiedenen Zubereitungen genossen werden und 37,235% feste Bestandteile, 1,3% Asche, 26,097% Stärke, 1,75% l. Zucker, 0,157% Ätherextrakt, 0,71% Rohfaser, 3,03% Eiweißstoffe, 1,24% Pentosane enthalten. Die Frucht der zu den Cucurbitaceae gehörige Charyotis edulis Jacq. ist grün oder elfenbeinfarbig, fleischig, birnen- oder kugelförmig, runzelig, mit Dornen an beiden Enden und wird zum Genuß vor der Reife, bei der sie duftlos und zähe wird, gepflückt. Bezüglich der mkr. Beschreibung vgl. das Original. (Amer. Journ. Pharm. **91**. 498—510. August. [Juni.] 1919. Vortrag vor der Pharmaz. Ges. Pennsylvania Buena Vista Pa.) MANZ.

H. E. Wunschendorff, *Die Wurzel von Atractylis gummifera.* Die getrocknete Wurzel von Atractylis gummifera enthält 6,80% Eiweißstoffe, 14,88% Asche, die sich im einzelnen aus 29,60% SiO_2, 8,86% SO_3, 4,57% Cl, 3,20% P_2O_5, 8,80% CO_2, 21,92% CaO, 12,40% Fe_2O_3, 0,55% MnO, 8,15% K_2O, 1,10% Na_2O zusammensetzt. Durch aufeinanderfolgende Erschöpfung der Wurzel mit den nachgenannten Lösungsmitteln werden mit PAe. 3,95% Extrakt, der hauptsächlich aus leicht vulkanisierbarem, in W. und A. unl., in anderen Lösungsmitteln zu Pseudolsgg. l. Kautschuk besteht, mit Ä. 0,48% gelbe Stoffe von balsamischem Geruch, die aus einem Gemenge zweier in Chlf. l. Harze und einem in Chlf. unl. Teil bestehen, der beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg. in spitzen, zu Garben vereinigten Krystallen krystallisiert, ferner mit Chlf. 0,36% gelbbrauner, bitterstoffhaltiger Rückstand von unangenehmem Geruch und endlich mit absol. A. 11,75% braunrote, zum großen Teil in W. l., durch Bleiacetat fällbare Anteile erhalten, die ein Tannin und reduzierenden Zucker enthalten; aus dem Rückstand gehen in h. W. noch 22,50% über; die wss., erst hellgelbe und stark fluorescierende Lsg. wird an der Luft rasch dunkel und später ganz schwarz, trübt sich und setzt Inulinkrystalle ab. Aus dem nach dem Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum verbleibenden Rückstand werden durch Ausziehen mit schwachem A. spitze, wahrscheinlich mit dem von Lefranc (Journ. Pharm. et Chim. [4] **9.** 81) beschriebenen Kaliumatractylat identische Krystalle erhalten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **20.** 318—21. 16/11. 1919. Faculté de Médecine et de Pharmacie d'Alger.) Manz.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Carl Neuberg, *Neue Wege der biochemischen Zuckerspaltung.* Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse, welche die Arbeiten des Vfs. und seiner Mitarbeiter gezeitigt haben. Es lassen sich danach drei Vergärungsformen des Zuckers unterscheiden: 1. Die gewöhnliche alkoholische Gärung bei der natürlichen, schwach sauren Rk., in der Hauptsache A. und CO_2 liefernd. — 2. Die Acetaldehydglycerinspaltung, Leistung des eigentlichen „Abfangverfahrens", das durch spezifische Bindung der Oxydationsstufe Acetaldehyd mittels der Sulfite diese Stufe festlegt und so die äquivalente Entstehung des Reduktionsprod. Glycerin herbeiführt. — 3. Zerfall des Zuckers in Essigsäure und Äthylalkohol einerseits, Glycerin andererseits unter dem Einflusse verschiedener Salze. Diese dritte Form geht, wie die zweite, über die Stufe des Acetaldehyds, von dem aber dann je 2 Molekeln sich zu 1 Mol. A. und Essigsäure umwandeln, während gleichzeitig entsprechend der Menge des zuerst entstandenen Aldehyds 2 Mol. Glycerin auftreten. (Chem.-Ztg. **44.** 9—11. 3/1. 18—20. 6/1. Berlin-Dahlem.) Spiegel.

Erich Toenniessen, *Über die chemische Beschaffenheit der Bakterienhüllen und über die Gewinnung der Eiweißsubstanzen aus dem Innern der Bakterienzelle.* Es ist bekannt, daß die Bakterienkapsel für die Virulenz der Bakterien von Bedeutung ist. Vf. erörtert die Frage, woraus die Substanz der Bakterienhülle besteht, und hat zu diesem Zwecke die chemische Zus. der Kapseln des Friedländerschen Bacillus untersucht. Es wird ein Verf. beschrieben, nach dem sich die Hüllensubstanz als ein weißes Pulver gewinnen läßt. Dieses erwies sich als N-frei, und reduzierte Fehlingsche Lsg. erst nach der Inversion. Mit Phenylhydrazin entstand ein Nd., der wahrscheinlich ein Gemisch zweier Osazone darstellt. Der F. des in W. gewaschenen und aus 60% A. umkrystallisierten Nd. liegt zwischen 180° und 190°. Kocht man die Gesamttrockensubstanz 3 Stdn. in 20-fach verdünnter HCl (D. 1,20) auf dem Rückflußkühler und bestimmt die reduzierende Substanz nach Fehling, so erhält man 60% der Gesamttrockensubstanz an Kohlenhydrat (als Traubenzucker) berechnet. Weiterhin wird ein Vers. zur Gewinnung des Bakerieneiweißes mitgeteilt. Das Bakterieneiweiß erwies sich zum größten Teil

als Nucleoproteid. Der Zusammenhang zwischen Gallerthülle u. Virulenz ist wahrscheinlich ein indirekter, indem das Vorhandensein der Gallerthülle mit einer anderen Eigenschaft des Bakteriums, bezw. des Ektoplasmas kombiniert ist. Die letztere stellt die wesentliche Ursache der Virulenz dar. Sie besteht vermutlich in einer Fermentfestigkeit des Bakterieneiweißes gegenüber dem Blutplasma der empfänglichen Tierspezies und kann in ihrer Wrkg. durch die Gallerthülle irgendwie verstärkt werden. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1412—13. 5/12. 1919. Erlangen, Mediz. Klinik.) BORINSKI.

Pierre Thomas, *Ausnutzung der Amide durch die Hefe.* Bezüglich der Ausnutzung von *Harnstoff-N* und des Parallelismus mit derjenigen von Ammoniumcarbonat, der eine Umwandlung des Harnstoffs in NH_3 vor der Assimilation äußerst wahrscheinlich macht, werden die früher mitgeteilten Ergebnisse (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 312; C. **1901**. II. 649) bei verschiedenen Hefen bestätigt. Bezüglich des *Acetamids* wurde eine geringe Ausnutzung jetzt auch bei Abwesenheit von NH_3 in Form des Acetats, eine erheblich größere aber bei dessen Ggw. festgestellt. *Propionamid* und *Butyramid* wirken nicht besser als Acetamid, *Formamid* erheblich besser, was auf seine besonders leichte Spaltbarkeit, vielleicht auch auf einen Gehalt an NH_3 schon in dem verwendeten Präparat zurückgeführt werden könnte. Fermente, die Amide hydrolysieren, werden in der Hefe nicht gebildet. — Zum Schlusse wird die Art, wie die Hefe ihr Eiweiß aufbauen dürfte, erörtert. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 777—806. Nov. 1919.) SPIEGEL.

G. Hauser, *Experimenteller Beitrag zur Virulenzschwankung des Tuberkelbacillus.* Die Virulenz des Tuberkelbacillus (Typus humanus) schwankt in den einzelnen Tuberkulosefällen beim Menschen in den weitesten Grenzen. Stämme schwacher Virulenz können durch fortgesetzte Einführung von Tuberkelknötchen in die vordere Augenkammer des Kaninchens in kurzer Zeit den Durchschnittsgrad der Virulenz für das Kaninchenauge wieder erreichen. Bei akuter Miliartuberkulose kann die Virulenz der Tuberkelbacillen eine ungewöhnlich niedrige sein. Gerade in solchen Fällen findet wahrscheinlich die dichteste Durchsetzung der Lungen und anderer Organe mit Tuberkelknötchen statt, ähnlich wie auch bei der experimentellen Impfmilzbrandsepsis die Milzbrandbacillen in allen Organen umso massenhafter zu finden sind, je weniger virulente Kulturen für die Impfung verwandt wurden. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1398—99. 5/12. 1919. Erlangen, Patholog. Inst.) BORINSKI.

E. Friedberger, *Eine neue Methode (Capillarsteigmethode) zur Trennung von Typhus und Coli nebst allgemeinen Untersuchungen über das capillare Steigvermögen der Bakterien im Filtrierpapier.* Vf. hat versucht, Bakterien aus Bakteriengemischen vermöge ihres verschieden großen Capillarsteigvermögens zu trennen. Tauchte er 1 cm breite, etwa 10 cm lange Streifen von Filtrierpapier in gleich konz. Aufschwemmungen von Typhus- und Colibakterien in physiologischer NaCl-Lsg. kurze Zeit (20 Sek.) gleich tief ein, wartete dann, bis die Fl. capillar aufgestiegen war, drückte diese Streifen nunmehr nebeneinander auf Endoplatten und entfernte sie sofort wieder, so sah er nach Bebrütung, daß die Typhusbakterien höher gestiegen waren. Es ergab sich, daß in den unteren Teilen des Filtrierpapierstreifens fast nur Coli vorhanden war. Mit steigender Höhe traten die Colikeime immer mehr zurück, und nahmen die Typhuskeime zu. Die obersten Partien des Streifens waren keimfrei. Systematische Verss. ergaben folgendes: Jede Bakterienart hat unter sonst gleichen Bedingungen eine bestimmte Steighöhe, die für die einzelnen Arten annähernd konstant ist, aber für verschiedene Arten sehr große Differenzen aufweist. Sie ist um so konstanter, je schärfer begrenzt eine Bakterienspezies ist. Die Dichte der Bakterienaufschwemmung ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Steighöhe. Je längere Zeit der Filtrierpapierdocht in die Bakterienaufschwemmung eintaucht, um so höher steigt diese empor. Nach Unterbrechung

des Saugaktes findet nur noch kurze Zeit ein weiteres Hinaufwandern der Bakterien statt. Die Bakterien steigen nicht in den Zwischenräumen zwischen den Papierfasern, sondern an diesen selbst empor. Die Steighöhe ist bei einzelnen Filtrierpapiersorten des Handels verschieden. Die Beweglichkeit der Bakterien spielt beim Emporsteigen keine Rolle. Die stark bewegliche Sarcina agilis steigt z. B. ebenso wenig, wie die unbewegliche Sarcina lutea. Andererseits steigen bewegliche Arten, deren Beweglichkeit durch künstliche Einflüsse (ungünstige Nährböden) nahezu oder ganz aufgehoben ist, genau so hoch, wie die n. beweglichen Vertreter der betreffenden Art. Es wurde ferner beobachtet, daß mit einigen Ausnahmen die grampositiven Arten bedeutend stärker vom Filtrierpapier zurückgehalten werden, als die gramnegativen. Dieses Verhalten stimmt mit den in letzter Zeit gemachten Beobachtungen überein, daß zwischen den grampositiven und gramnegativen Bakterien weitgehende Unterschiede in der chemischen u. physikalischen Struktur bestehen. Die beschriebene Methode läßt sich in der Praxis verwenden, um aus Stuhl, Urin usw. die Typhusbacillen anzureichern. Werden zu einer Aufschwemmung eines ev. kleinerbsengroßen Stückes n. Kotes in 10 ccm physiologischer NaCl-Lsg. Typhusbacillen zugesetzt, so läßt sich mittels der Steigmethode mindestens noch $^1/_{100000}$ Öse leicht nachweisen. Drückt man den Papierstreifen, in dem die Mischung emporgestiegen ist, für kurze Zeit auf eine Endoplatte, so findet man nach 24-stdg. Bebrütung in den oberen Teilen nur die Typhusbacillen. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1372—74. 28/11. Greifswald. Hygieneinst. der Univ.) BORINSKI.

L. Heim, *Paratyphuskolonien.* Für die bakteriologische Diagnose des Paratyphus bilden die Züchtungsmerkmale ein wesentliches Hilfsmittel. Vf. gibt an der Hand von Photogrammen eine Beschreibung der Paratyphus B-Kolonien auf Gelatineplatten. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1399—1400. 5/12. 1919. Erlangen. Hygien-bakt. Inst.) BORINSKI.

D. Gerhardt, *Über die diagnostische Bedeutung der Sarcine im Mageninhalt.* Die mitgeteilten Beobachtungen bestätigen die bisherige allgemeine Auffassung, daß das häufige V. von Sarcine im Mageninhalt regelmäßig auf Störung der Magenentleerung hinweist. Diese Störung braucht nicht jedesmal eine chronische auf organischer Pylorusstenose beruhende zu sein; sie kann auch bei akut entstandener und bald wieder vorübergehender Magenstauung auftreten. Anwesenheit oder Fehlen von freier Salzsäure schien auf die Ansiedelung der Sarcine ohne Einfluß. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1400—1. 5/12. 1919. Würzburg, Med. Klinik.) BORINSKI.

A. Sartory, *Über einen neuen Pilz der Gattung Scopulariopsis, der bei einem Falle von Onychomycose isoliert wurde.* Die neue Art unterscheidet sich von den bisher beschriebenen (vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 808; C. **1919**. III. 686) unter anderem dadurch, daß sie zwar Gelatine ziemlich schnell verflüssigt, aber Milch nicht zum Gerinnen bringt. Agar, Rinderserum, Stärkekleister werden nicht verflüssigt. U. Mk. ist sie leicht an ihrer schönen gelben Farbe zu erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 703—4. 20/10. [13/10.*] 1919.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

L. Adler, *Über Lichtwirkungen auf überlebende glattmuskelige Organe.* Das sichtbare Licht hat auf die Bewegungen und den Tonus normaler glattmuskeliger Organe, auf Froschblasen, Froschmägen, Froschgefäße, Kaninchenaorta, Kaninchen- und Meerschweinchendarm, sowie Kaninchen- und Meerschweinchenuterus keinen Einfluß. Nach Vorbehandlung mit fluorescierenden Stoffen zeigt sich jedoch eine starke Erregung, die auf eine direkte Muskelwrkg. zurückzuführen ist. Am Froschgefäßpräparat nach TRENDELENBURG läßt sich die sensibilisierende Wrkg. der fluorescierenden Stoffe nicht demonstrieren, da deren Zusatz ein Ödem bewirkt.

Das ultraviolette Licht erregt den Froschmagen und die Froschblase, den Meerschweinchen- und Kaninchenuterus ohne vorhergehende Sensibilisierung. Normale Gefäße werden jedoch nicht beeinflußt. Kaninchen- und Meerschweinchendarm werden durch das ultraviolette Licht gelähmt, wahrscheinlich durch Schädigung des AUERBACHschen Plexus und der parasympathischen Nervenendigungen. Bei Zusatz fluorescierender Stoffe wird die Wrkg. des ultravioletten Lichts nicht wesentlich verändsrt, jedoch erfolgt dann auch beim Darm Erregung. Ob die Gegenwart von O bei diesen Lichtwrkgg. notwendig ist, konnte nicht entschieden werden, da bei dessen Abwesenheit die Organe nicht überlebend gehalten werden können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 152—77. 12/11. 1919. Frankfurt a/M. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Albrecht Renner, *Über die langdauernde Ausscheidung der pulegonschwefligen Säure.* Das Na-Salz und das Mg-Salz der pulegonschwefligen Säure, $C_{10}H_{17}OSO_3H$ — zwei in W. l., mit Alkali leicht spaltbare Verbb. — werden auf ihr biochemisches und pharmakologisches Verhalten untersucht. Nach intravenöser Injektion wss. Lsgg. dieser Salze, welche der letalen Pulegondosis 1,01—1,12 g entsprechen, zeigten sich keine merklichen Symptome, insbesondere fehlten die charakteristischen Vergiftungserscheinungen des Pulegons (kurz vorübergehende Erregung mit nachfolgender, andauernder Erschlaffung). Die pulegonschweflige Säure spaltet also in der Blutbahn kein Pulegon ab und besitzt im ungespaltenen Zustande keine nennenswerten pharmakologischen Wrkgg. Die unverändert ausgeschiedene Substanz läßt sich im Harn noch bis zum 12. Tage nach der Verabreichung nachweisen. Der Nachweis erfolgte durch Kochen mit Alkali, wobei das Pulegon abgespalten wurde. Zur quantitativen Best. wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ä. extrahiert, die ätherische Lsg. getrocknet und der Ä.-Rückstand gewogen. Der Hauptteil der injizierten Pulegonmenge (2,13 g) wurde während der ersten 40 Stdn. ausgeschieden. Im Verlauf des letzten Drittels des zweiten u. des ganzen dritten Tages wurden noch 0,39 g, d. h. 18% im Harn wiedergefunden, im Laufe des vierten Tages noch 1,8%. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 227 bis 229. 12/11. 1919. Göttingen, Pharm. Inst.) GUGGENHEIM.

S. Loewe, *Neue Beobachtungen über Herzfunktion und Digitaliswirkung.* Die Unters. der physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften des Herzens sind durch den Umstand sehr erschwert, daß das Herz einen Hohlmuskel darstellt. Vf. hat diese Schwierigkeiten dadurch überwunden, daß er ausgeschnittene Muskelstreifen aus den verschiedenen Teilen des Herzens als isolierte längsmuskuläre Gebilde in einer geeigneten Badflüssigkeit suspendierte u. ihre Funktion graphisch registrierte. Anf diese Weise konnte besonders ein Einblick in die Tonusfunktion gewonnen werden, da die tieferliegenden Teile der Kammermuskulatur als besonders arm an nervösen Gebilden betrachtet werden können. Als wesentlichstes Ergebnis der mit Hilfe dieser Methode vorgenommenen Unterss. konnte festgestellt werden, daß der Angriffspunkt der Digitalisglykoside nicht, wie bisher allgemein angenommen wird, im Herzmuskel selbst liegt. Es wird dies aus dem Fehlen jeglicher spezifischen Digitaliswrkg. am ganglienarmen Herzstreifen und aus der Begünstigung des nervösen Tonusreflexes durch Digitalis gefolgert. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1433—37. 25/12. 1919. Göttingen, Pharmakolog. Univ.-Inst.) BORINSKI.

Adolf Jarisch, *Über Diuresehemmung durch Digitalis.* Es wurde beobachtet, daß in einem Falle die Diurese durch therapeutische Digitalisgaben gehemmt, durch kleinste aber gefördert wurde. Als Ursache wird angenommen, daß infolge gesteigerter Erregbarkeit der Gefäße der Niere der Schwellenwert sowohl für die verengernde als auch für die erweiternde Gefäßwrkg. der Digitalis herabgesetzt gewesen sei. Da die Erregbarkeitssteigerung die Gefäße einer beginnenden Schrumpfniere betraf, so ergibt sich aus der Beobachtung der Nachweis einer gesteigerten

Erregbarkeit der Nierengefäße im Anfangsstadium der Schrumpfniere. Für die Anwendung der Digitalis am Krankenbette ergibt sich daraus die Forderung, bei Schrumpfnieren mit der Dosierung vorsichtig zu sein. In einem Nachtrag wird über eine zweite ähnliche Beobachtung berichtet. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1235 bis 1238. 29/12. 1919. Graz, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Hermann Wieland und **Thomas Hildenbrand**, *Pharmakologische Untersuchungen über Gallensäuren. 1. Die Wirkung der Cholsäure auf das Froschherz.* Die Cholsäure schließt sich in ihrer Wrkg. auf das Froschherz eng an die Saponine an. Am isolierten Froschherzen wirkt sie ähnlich wie die Stoffe der Digitalisgruppe. Hohe Dosen verursachen augenblicklichen Herzstillstand, der durch Auswaschen bis zu einem gewissen Grade wieder rückgängig gemacht werden kann. Da Atropin ohne Einfluß auf die Herzwrkg. ist, liegt keine Vaguswrkg. zugrunde. Durch Mischung mit Blut wird die Wrkg. erheblich abgeschwächt. Einspritzung in den Lymphsack ruft keine schwere Vergiftung hervor. Die Abschwächung ist jedoch nicht nur auf eine Behinderung der Resorption zurückzuführen, da sie sich auch bei intravenöser Injektion zeigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 199 bis 213. 12/11. 1919. Würzburg, pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Schittenhelm, *Zur Proteinkörpertherapie.* Eine kritische Betrachtung der Proteinkörpertherapie. Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß keineswegs jeder Proteinkörper dieselbe Wrkg. hat. Die Wahl des jeweilig anzuwendenden Stoffes hängt von dem Einzelfall ab. Um Heilprozesse bei pathologischen Vorgängen durch lokale Leistungssteigerung anzuregen, ist eine genaue Auswahl der zu verwendenden Proteinsubstanzen notwendig. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1403 bis 1405. 5/12. 1919. Kiel, Med. Klinik.) BORINSKI.

P. Lindig, *Zur Caseintherapie.* Erwiderung auf die Ausführungen von MÜLLER. (Vgl. Münch. med. Wchschr. **66**. 1233; C. **1920**. I. 137. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1443—44. 12/12. 1919. Freiburg i. Br. Univ.-Frauenklinik.) BORINSKI.

A. Paranjpé, *Vergleichende Versuche über die Resorptionsgeschwindigkeit von Digitalispräparaten aus den Lymphsäcken des Frosches.* Durch Ausspülung der durch eine Ligatur vom übrigen Körper abgeschnürten Schenkellymphsäcke des Frosches läßt sich nach Injektion von Digitalispräparaten in dieselben die Zeitdauer des Verweilens von herzwirksamen Giftresten durch biologische Prüfung der Spülflüssigkeit an Temporariaherzen verfolgen. Durch einen solchen qualitativen Nachweis kann man noch etwa 10% der injizierten wirksamen Grenzgaben als Giftrest nachweisen. Dabei zeigt sich, daß die Resorption der Glucoside mit Digitaliswrkg — Strophanthin, Digitoxin und die Gitalinfraktion der Digitalisblätter (Gitalin Boehringer), sowie die l. Tannoidverbb. — im Vergleich z. B. zu Atropin, von dem sich schon nach 5 Min. kein Giftrest mehr findet, längere Zeit in Anspruch nimmt. Doch ist die Resorption von g-Strophanthin und Gitalin meist nach 30 Min. und immer nach 45 Min. als vollständig anzusehen. Das Digitoxin in alkoholischer Lsg. wird wesentlich langsamer aufgenommen. Im Gegensatz zu diesen Reinglucosiden beansprucht die Resorption des Infuses der Digitalisblätter und der alkoh. Rohextrakte eine bedeutend längere Zeit (1—2 Stdn.), was auf den verzögernden Einfluß der anwesenden Begleitsubstanzen zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 109—22. 12/11. 1919. Heidelberg, Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Lewin, *Über Vernonia Hildebrandtii.* Die am Fuße des Kilimandscharo lebenden Wanderrobbo stellen durch Abkochen von Wurzeln, Zweigen, Blättern und Blüten der Komposite Vernonia Hildebrandtii Vatke, von ihnen Ol abai genannt, einen Extrakt her, den sie als Pfeilgift zu Jagdzwecken gebrauchen. Zur chemischen Unters. wurden die gepulverten Stengeln, Blüten u. Blätter mit saurem A. ausgezogen, der A. verjagt, der zurückbleibende Extrakt alkal. gemacht u. mit

Ä. ausgeschüttelt. Der Ä. hinterläßt ca. 0,2% einer halbflüssigen, leicht verharzenden Substanz, von Coniin ähnlichem Geruch, unl. in W., in der Wärme emulgierbar. In HCl-haltigem W. etwas l.; ll. in A., die Substanz enthält N. Sie spaltet mit HCl keinen Zucker ab. In der sauren wss. Lsg. liefern Phosphormolybdänsäure und $PtCl_3$ einen reichlichen amorphen, $AuCl_3$ einen krystallisierten Nd, aus welchem nach Zerlegung mit H_2S das halbflüssige Alkaloid wiedergewonnen wurde. Beim Frosch wird durch subcutane Injektion (0,005—0,01 g) eine allmähliche, aber stetig sich vollziehende Minderung der Ventrikelkontraktion herbeigeführt, welche nicht der Digitaliswrkg. entspricht. Es handelt sich um eine zentrale, toxische Vagusreizung. Mit der Herzwrkg. verknüpft ist eine Funktionsminderung, welche ebenfalls zentralen Ursprungs ist. Die auftretenden Symptome erinnern an die Curarevergiftung. An Tauben bewirkt subcutane Injektion des wss. alkoh. Extraktes Erbrechen und kataleptische Zustände, die unter allgemeinen Lähmungserscheinungen je nach der Dosis innerhalb 1—3—6—8 Stdn. einen tödlichen Ausgang nehmen können. Auch an Kaninchen wird durch subcutane Injektion ein auf zentraler Lähmung beruhender narkotischer Zustand hervorgerufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 230—34. 12/11. 1919. Berlin. Pharm. Lab.) GUGGENHEIM.

H. Floer, *Lokale Anästhesie durch Injektion von Anästhesin. solubile (Subcutin).* Subcutin ist das wasserl. phenolsulfosaure Salz des Anästhesins, als 1%ig. gebrauchsfertige Lsg. Es ist im Gegensatz zu den anderen Anästhesinsalzen unbegrenzt haltbar und durch Aufkochen beliebig oft zu sterilisieren. Über günstige Erfahrungen mit Subcutin als lokales Anaestheticum wird berichtet. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1440. 25/12. 1919. Essen.) BORINSKI.

Karl Bruhn, *Neuere Morgenrothsche Chininderivate in der Medizin.* Zusammenfassende Darst. der bisher im wesentlichen erprobten Anwendungen von *Vuzin*, *Eukupin* und *Eukupin basicum* unter Anführung der Literatur. (Therap. Monatsh. 33. 441—52. Dez. 1919. Rostock.) SPIEGEL.

Levy-Lenz, *Meine Erfahrungen mit Silbersalvarsan.* Bericht über günstige Erfahrungen. Die Injektion nimmt Vf. in der Weise vor, daß er 0,1 g Silbersalvarsan in 3 ccm W. löst u. diese Menge durch eine feine Kanüle mit dem üblichen Druck einspritzt. In 62 Fällen hat Vf. schädliche Einflüsse dieser Behandlungsart nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1440—41. 25/12. 1919. Berlin.) BORINSKI.

J. Hoppe, *Über Silbersalvarsannatrium.* Vf. teilt Beobachtungen über die Ausscheidungsverhältnisse des As bei der Behandlung mit Silbersalvasannatrium mit. Die Hälfte des eingeführten As wird bereits in den ersten 24 Stdn., die Hauptmengen, etwa ³/₄, innerhalb der ersten 4 Tage ausgeschieden. Im Kot ließ sich As innerhalb der ersten 3 Tage (nur qualitativ) nachweisen, von Ag enthielt nur der erste Kot ganz geringe Spuren. Es wird aller Wahrscheinlichkeit nach im Körper zurückbehalten. Die klinischen Erfolge scheinen günstig zu sein. (Münch. med. Wchschr. 66. 1376. 28/11. 1919. Uchtspringe, Landesheilanstalt.) BORINSKI.

A. K. E. Schmidt, *Beitrag zur Untersuchung zentraler und peripherer Gefäßwirkungen am Frosche.* Es wird ein Froschpräparat verwendet, in welchem zwei Gefäßbezirke so getrennt sind, daß der eine das zentrale Nervensystem einschließt, während der andere vom Zentralnervensystem unabhängig ist. Bei der Prüfung der Purinkörper auf die Weite der Hautmuskelgefäße ergab sich, daß Kaffein, Theobromin, Xanthin, Hypoxanthin, Oxyxanthin u. Harnsäure die Vasomotorenzentren des Frosches im Sinne der Gefäßverengerung erregen. Am peripheren vasomotorischen App. werden durch Kaffein die verengenden und die erweiternden Elemente beeinflußt, die erweiternden schon durch geringere Konzz. als die verengenden; bei stärkeren Konzz. überwiegt der verengende Effekt. Der periphere Angriffspunkt, an dem Kaffein gefäßverengend wirkt, wird rascher un-

empfindlicher als der Angriffspunkt seiner erweiternden Wrkg. Ob die Gefäße durch peripher angewandtes Kaffein verengt oder erweitert werden, ist demnach neben der Konz. des Coffeins auch von der seit Beginn der Durchströmung verflossenen Zeitdauer abhängig. Gefäßpräparate, deren Empfindlichkeit der vasokonstringierenden Wrkg. des Kaffeins gegenüber abgenommen hat, reagieren auf Adrenalin noch in n. Weise mit Gefäßverengerung. Die Angriffspunkte des Kaffeins und Adrenalins dürften deshalb verschieden sein. Bei peripherer Applikation von Theobromin, Xanthin, Hypoxanthin, Harnsäure und Hydroxyxanthin wurde ein Überwiegen der Gefäßerweiterung festgestellt. Bei Guanin erwies sich der gefäßverengende Effekt als stärker. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 137—51. 12/11. 1919. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

Fritz Rörig, *Behandlung der Coliinfektion der Harnwege mit Mutaflor.* Vf. hat eine Anzahl Fälle von Colipyelitis u. Colicystitis mit Mutaflor behandelt und berichtet über sehr günstige Erfahrungen. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1442—43. 12/12. 1919. Bad Wildungen.) Borinski.

Marchadier und **Goujon**, *Giftigkeit der Kakaoschalen.* Die bei der Schokoladenfabrikation abfallenden Kakaoschalen enthalten je nach Herkunft, Sorte, Grad der Röstung der Kakaobohnen 0,33—0,90% Alkaloide, hiervon 0,18—0,26% Kaffein und 0,66—0,70% Theobromin und sind als Futtermittel nur mit Vorsicht verwendbar; 7 mit 1,5 kg Kakaoschalen (mit 0,66% Theobromin, 0,18% Kaffein) an 4 Tagen gefütterte Stuten gingen an typischer Kaffeinvergiftung ein. Die Schalen werden ferner zur Gewinnung von Theobromin, von in der Zuckerwarenindustrie und zur Herst. von Kaffee- und Malzkaffeersatz verwendeten Extrakten und zur Herst. eines alkalibeständigen Farbstoffs benutzt; die hiernach verbleibenden Rückstände sind als Futtermittel wertlos. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **20**. 209—16. 1/10. 1919. Laboratoire municipale agréé du Mans.) Manz.

G. Joachimoglu, *Morphinvergiftung und Scheintod.* Es wird auf Grund von Beobachtungen, die bei einzelnen Vergiftungsfällen durch Morphin gemacht wurden, darauf hingewiesen, daß das Fehlen der Atmung, der Herztätigkeit und der Reflex bei einer akuten Morphinvergiftung (dasselbe gilt auch für die Narkotica der Fettreihe) keineswegs den Tod bedeutet. Es gelingt in solchen Fällen durch Anregung des Atemzentrums mit Hautreizen und Atropin in großen Dosen, einen günstigen Verlauf der Vergiftung herbeizuführen. Der Arzt ist in solchen Fällen verpflichtet, die therapeutischen Maßnahmen lange fortzusetzen und erst, wenn diese erfolglos bleiben, den Eintritt des Todes anzunehmen. (Dtsch. med. Wchsch. **45**. 1413—14. 18/12. 1919. Berlin, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) Borinski.

H. Strube, *Schwerer Collaps bei einem jugendlichen Patienten nach subcutaner Injektion von Asthmolysin.* Nach subcutaner Injektion von 1 ccm Asthmolysin trat bei einem 23jährigen Kranken ein schwerer Collaps ein. Die auslösende Ursache des Collapses ist wohl im Nebennierenextrakt zu suchen. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1213. 22/12. 1919. Berlin.) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

A. Koepchen, *Über die gegenwärtigen Kriegsknochenerkrankungen.* Fälle der unter dem Einflusse der mangelhaften Ernährung aufgetretenen Knochenerkrankungen zeigten im Röntgenbilde bei männlichen und jugendlichen Personen mehr die Erscheinungen der Rachitis, bei weiblichen in mittlerem und höherem Alter diejenigen der Osteomalacie. Eine dritte Gruppe scheinen die bei jungen Mädchen beobachteten starken Knochenschmerzhaftigkeiten mit Oedemen zu bilden. Für die Therapie hat sich Darreichung von P und Ca als nützlich ergeben, von ersterem in einer Emulsion mit Mandelmilch an Stelle des nicht beschaffbaren Leber-

trans. (Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 961—73. 27/12. 1919. Gladbeck, St. Barbara-Hospital.) SPIEGEL.

Walter Frei, *Zur Pharmakologie der motorischen Darmfunktion.* Bericht über eine Anzahl von **F. Thommen** ausgeführter Unterss. über die Physiologie und Pharmakologie der Darmbewegungen einiger Haustiere bei Verwendung einer Anzahl der gebräuchlichsten Darmmittel. Verwendet wurden Arekolin. hydrobromicum, Morphin, Opiumtinktur, A., Natriumbicarbonat, NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$ und Kombinationen dieser Substanzen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **27**. 567—70. 13/12. 1919. Zürich, Veterinär patholog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Felix Reach, *Der Schließmuskel des Ductus choledochus in funktioneller Beziehung.* In Verss. am Meerschweinchen zeigte es sich, daß der Sphincter des Ductus choledochus einer mehrfachen Beeinflussung zugänglich ist. Füllung des Magens wirkt schließend, Entleerung öffnend. Papaverin u. Scopolamin bewirken ebenfalls Öffnung, Morphium Schließung des Schließmuskels. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 178—98. 12/11. Wien. Physiol. Inst. der Hochschule f. Bodenkultur.) GUGGENHEIM.

R. Siebeck, *Über den Chloraustausch zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Lösung.* Im Blute gesunder und kranker Menschen ist das Cl in dem konstanten Verhältnis von etwa 1 : 2 auf die roten Blutkörperchen und das Serum verteilt. Dieses Verhältnis bleibt auch bei reduziertem Cl-Gehalt im Serum, wie bei krankhaften Störungen des W. und Salzwechsels unverändert. Ersetzt man den größten Teil des Serums durch Cl-freie Lsgg. (Na_2SO_4, Rohrzucker), so tritt aus den Blutkörperchen Cl in die Lsg. über. In Na_2SO_4 ist nach 4 Stdn. ein Ausgleich eingetreten, so daß nun wieder der Cl-Gehalt der Zellen zu dem der Lsg. im ursprünglichen Verhältnis 1 : 2 steht. In den osmotischen Verss. nehmen die roten Blutkörperchen um $^1/_3$ zu, wenn die umgebende Lsg. auf die Hälfte verd., der osmotische Druck also zur Hälfte reduziert wird. Wären die roten Blutkörperchen ideal osmotische Zellen, so müßte das Vol. der Lsg. sich verdoppeln. Es wird nicht entschieden, auf welchen Umstand die etwas zu geringe Volumzunahme zurückzuführen ist. Der Cl-Austausch zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Lsg. ist nicht nur vom Druckgefälle, sondern auch von der Zus. der Lsg. abhängig. Die Durchlässigkeit der Grenzschicht ist mit Na_2SO_4-Lsg. (mit etwas Serum) viel größer, als in der Rohrzuckerlsg. (mit etwas Serum). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 214—26. 12/11. 1919. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

A. Strubell, *Über die spezifische Therapie und Prophylaxe der Tuberkulose. III. Prophylaktische Mitteilung.* (II. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 833; C. **1920**. I. 49.) Wenn die Wrkgg. des Schutzes durch die antigenhaltige Milch aufhören oder dieser Schutz ausgesetzt werden muß, so ist Immunisierung mit Tuberkulosevaccinen ins Auge zu fassen. Hierbei soll an Stelle des MARAGLIANOschen Impfstiches nur subcutane oder intracutane Injektion verwendet werden, an Stelle seines Vaccins die aufgeschlossene Vaccine (die vom Vf. aus Masttuberkelbacillen nach besonderem Verf. erhaltene ist unter dem Namen *Tubar* geschützt) oder zum mindesten von der fiebermachenden L-Komponente nach DEYCKE und MUCH befreite. Unrichtig ist die Bemessung der Anfangsdosis nach der Stärke der Intracutanreaktion, zu empfehlen Beginn mit kleinster Gabe und Aufsteigen bis zur höchsten noch vertragenen unter sorglicher Beobachtung. So wurde bei Verwendung von MTbR eine ganze Anzahl guter Heilungen und gelungener prophylaktischer Kuren bei Gefährdeten, auch sehr günstige Beeinflussung mittelschwerer Fälle (Stadium II), in einem erheblichen Prozentsatz auch noch im Stadium III festgestellt. Die geringen Erfahrungen des Vfs. mit isolierter Injektion von Fett-

partialantigenen sind negativer Art. (Zentralblatt f. inn. Med. **41**. 1—11. 3/1. Sächs. Tierärztl. Hochschule, Abt. f. Vaccinetherapie.) SPIEGEL.

Witt, *Der Rauschbrand der Schafe und seine Bekämpfung.* Vf. berichtet über das häufige V. von Rauschbrand in Schafbeständen. Die bakteriologische Unters. hat häufig versagt, wenn auf Grund des Sektionsbefundes mit Sicherheit Rauschbrand diagnostiziert wurde. Vf. gibt Hinweise zur Bekämpfung der Krankheit u. empfiehlt vor allem die Anwendung des fl. Impfstoffs des Instituts Dr. SCHREIBER, Landsberg. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **27**. 579—82. 20/12. 1919.) BORINSKI.

Werner Schultz, W. Charlton und **G. Hatziwassiliu**, *Zur Typhustherapie.* Vff. wenden für die Behandlung des Typhus mit Antigen das Eigenserum des Patienten an, welches dem Kontakt mit einer Suspension von abgetöteten Typhusbacillen bei Brutschranktemp. ausgesetzt war. Das Präparat wurde folgendermaßen hergestellt: Den Kranken wurde mittels Venenpunktion Blut entnommen, dasselbe sofort nach der Gerinnung scharf zentrifugiert, und das Serum in frischem Zustande weiterverarbeitet. Vorher wurden in 1 ccm steriler physiologischer Kochsalzlsg. 4 mg (= 2 Ösen) 48stdg. Typhusbacillenkultur verrieben und die Bacillen 2 Stdn. lang bei 60° abgetötet. Dann wurde auf Sterilität geprüft. Zu der Mischung wurden 5 ccm frisches Menschenserum hinzugefügt, und das Gemenge noch eine Stde. im Brutschrank bei 37° u. dann weitere 18 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Dann wurde zweimal mindestens $^1/_2$ Stde. lang scharf zentrifugiert, der klare Abguß abpipettiert und intravenös angewandt. Fünf mit diesem Präparat behandelte Typhuskranke wurden geheilt. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1226—31. 29/12. 1919. Charlottenburg, II. innere Abt. des Krankenh. Charlottenburg-Westend u. städt. Untersuch.-Amt.) BORINSKI.

Theodor Zlocisti, *Fleckfiebertherapie.* Die chemo- und serotherapeutischen Verss. zur Beeinflussung der Krankheitsursache, über die auf Grund des Schrifttums u. eigener Erfahrungen zusammenfassend berichtet wird, haben keine wesentlichen Erfolge gezeitigt, so daß im wesentlichen symptomatische Behandlung übrig bleibt, über die Vf. in ähnlicher Weise berichtet. (Therap. Monatsh. **33**. 463—74. Dez. 1919. Konstantinopel, Deutsches Rotes Kreuz-Lazarett.) SPIEGEL.

A. Guillaume, *Die Abweichungen der chemischen Zusammensetzung der Kuhmilch.* Es wird eine Übersicht der bekannten Einflüsse physiologischer u. pathologischer Natur auf die chemische Zus., insbesondere den Fettgehalt der Milch, gegeben. (Bull. Sciences Pharmacol. **26**. 358—63. August-September 1919. Laboratoire régional de chimie IIIe Région.) MANZ.

F. Bibliographie.

Busch, M., Die Katalyse in ihrer gegenwärtigen Bedeutung. Erlangen 1918. 4. 27 SS.

Ergebnisse der Physiologie. Herausgegeben von **L. Asher** und **K. Spiro**. Jahrgang 17. Wiesbaden 1919. gr. 8. X u. 642 SS. mit 1 Tafel u. 2 Figuren. Mark 40.

Inhalt: **Biberfeld, J.**, Ergebnisse der experimentellen Toxikologie. Teil 2: Organische Substanzen. A: Alkaloide. — **Fürth, O. v.**, Kolloidchemie des Muskels u. ihre Beziehungen zu den Problemen der Kontraktion u. der Starre (mit 1 Tafel). — **Henning, H.**, Physiologie u. Psychologie des Geruchs.

Eecke, C. van, Exploitation industrielle de la Tourbe. Paris 1918. 8. 370 pg. av. 163 figures. (Fr. 12,50.)

Exner, F., Vorlesungen über die physikalischen Grundlagen der Naturwissenschaften. Wien 1919. gr. 8. XIV u. 714 SS. mit Figuren. Mark 28.

Schluß der Redaktion: den 26. Januar 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 8. (Wiss. Teil.) 25. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Sir William Crookes, 1832—1919. Nekrolog. Hervorgehoben wird die Entdeckung des Thalliums, des Radiometers, die Vorstellung der „Metaelemente", die den jetzt entdeckten Isotopen nahesteht, sowie einige weniger bekannte Leistungen des Verstorbenen, etwa auf dem Gebiete der B. des Diamanten. Endlich wird auf die Stellung von CROOKES zum Spiritismus eingegangen, die so großes Aufsehen erregt hat. Es wird hervorgehoben, daß er die Erscheinungen, soweit er sie für real ansah, als psychische Wrkgg. des Mediums betrachtete, es aber ablehnte, in ihnen Kundgebungen Verstorbener zu sehen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96.** I—IX. 1/11. 1919.) BYK.

Zaepffel, *Über die Osmose.* Die bisherige Auffassung des osmotischen Druckes müßte dazu führen, daß er sich dem Eindringen des reinen Lösungsmittels in die Lsg. widersetzt, während das Gegenteil der Fall ist. Vf. entwickelt die Anschauung, daß der osmotische Druck kein Druck der Lsg. sei, sondern vielmehr eine Herabsetzung des Druckes der Lsg. im Verhältnis zum reinen Lösungsmittel, eine Herabsetzung mit dem Bestreben, Lösungsmittel in die Lsg. eintreten zu lassen. (C. r. soc. de biologie **82.** 1325—27. 20/12.* 1919.) SPIEGEL.

Otto Fürth, Hans Bauer und **Hansi Piesch,** *Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Gallerten. III. Über die Beziehungen des Diffusionsweges zum Diffusionskoeffizienten und seine Abhängigkeit von der Konzentration des Indicators.* (II. vgl. v. FÜRTH u. BUBANOVIČ, Biochem. Ztschr. **92.** 139; C. **1919.** I. 412.) Indem bei der Diffusion verschiedener Elektrolyte (HCl, $H_2C_2O_4$, $NaOH$, NH_4OH, $NaCl$, $CaCl_2$, $Na_2S_2O_3$) in Agargallerte bei konstant gehaltener oder absinkender Konz. der diffundierenden Lsg. gleichzeitig der durch Zusatz eines geeigneten Indicators kenntlich gemachte Diffusionsweg s gemessen u. die hineindiffundierte Substanzmenge S analytisch ausgewertet wurde, ergab sich folgendes: 1. Die Diffusionsgesetze können auch auf die Diffusion in Gallerten im wesentlichen Anwendung finden, so daß im Sinne derselben $\frac{S}{q\sqrt{t}}$ und $D = \frac{\pi}{4u_0^2}\left(\frac{S}{q\sqrt{t}}\right)^2$ annähernd als Konstanten gelten dürfen. Dabei bedeutet S die in der Zeit t diffundierte Substanzmenge, q den Querschnitt des Diffusionszylinders, u_0 die Anfangskonz. der diffundierenden Lsg., D den Diffusionsquotienten. — 2. Auch $\frac{S}{q\,s}$ darf in erster Annäherung als konstant gelten; die jeweilig durch einen Querschnitt diffundierte Substanzmenge ist also dem Diffusionswege annähernd proportional.

Als relatives Maß für das Diffusionsvermögen kann der „Invasionsfaktor" (vgl. II. Mitteilung) dienen, das Verhältnis der Diffusionswege, die der Elektrolyt einerseits, eine Lsg. von NaCl andererseits bei gleicher molekularer Konz. u. gleicher molekularer Temp. innerhalb gleicher Zeit in derselben Gallerte zurücklegen. Diese Inversionsfaktoren können zwar nicht als Maß für die Diffusionskoeffizienten selbst, wohl aber als ungefährer Maßstab für die Wurzeln aus ihnen verwertet werden, soweit der Diffusionsvorgang nicht durch Nebenumstände, unter denen die Konz. des zugesetzten Indicators eine erhebliche Rolle spielt, modifiziert wird. Das vermeintlich langsamere Diffundieren von Säuren und Basen u. das schnellere Diffun-

dieren stark hydratisierter Salze in Gallerten treffen also nicht zu; vielmehr vermögen die meisten Elektrolyte auch hier im großen ganzen adäquat ihren Ionenbeweglichkeiten einzudringen, soweit die Diffusionsgeschwindigkeit nicht durch Zutreten chemischer Affinitäten beschleunigt oder durch kolloidale Veränderungen innerhalb der Gallerte modifiziert wird. — Die Schlüsse aus den eigenen Verss. werden auch durch theoretische Erwägungen auf Grund der Arbeiten von Stefan (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **78**. 957) gestützt. (Biochem. Ztschr. **100**. 29 bis 63. 18/12. [25/8.] 1919. Wien, Physiol. Inst. d. Univ., Chem. Abt.) Spiegel.

Richard Zsigmondy, *Über „Lösungstheorie" und „Suspensionstheorie"*. Ein Zurückgreifen auf die Streitfragen, welche besonders in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts an der Tagesordnung waren. Sie wurden großenteils dadurch herbeigeführt, daß man mit dem Wort „Lösung" ganz Verschiedenartiges bezeichnete, so daß rein sprachliche Mißverständnisse entstanden. (Die damals für möglich gehaltene vollkommene Kontinuität scheidet gegenwärtig aus der Diskussion vollkommen aus, da in jeder Lsg. Diskontinuität besteht.) Der Begriff Lsg. der Experimentalchemie ist ein Klassenbegriff, der durch seinen Umfang schon lange gegeben ist. Er enthält die Einteilungsglieder: kolloide und krystalloide Lsgg., die ihrerseits wieder in mehrere Unterabteilungen zerfallen. Der Dispersitätsgrad ist dafür maßgebend, zu welchem Glied man eine bestimmte Lsg. zuordnet. Man darf sich nicht abhalten lassen, eine Substanz, welche die Eigenschaft hat, sich selbständig in W. zu einer klaren Lsg. zu verteilen, als l. in W. zu bezeichnen, auch wenn die Lsg. eine kolloide ist. Suspensionen gehören dagegen nicht zu den Lsgg. — Wir dürfen also nicht von unseren hergebrachten Begriffen Lsg. u. Suspensionen abgehen, wenn wir nicht eine heillose Verwirrung anrichten wollen. Die beiden Begriffe sind für die Chemie feststehend. (Kolloid-Ztschr. **26**. 1—10. Jan. 1920. [15/8. 1919.] Göttingen.) Liesegang.

Kohlschütter und **E. Vuilleumier**, *Über Kathodenvorgänge bei der Metallabscheidung*. (Metall **1919**. 231—33. 10/9. 245—46. 25/9. 1919. — C. **1919**. III. 1032.) J. Meyer.

K. Siebel, *Das thermoelektrische Verhalten einiger Metalle und Legierungen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand*. (Ztschr. f. Metallkunde **11**. 44—48. Juli Sept. 1919. — C. **1915**. I. 115.) Groschuff.

Rudolf Mewes, *Prüfung des Gesetzes von Mewes über die Änderung des Raumes der Gase bei Temperaturänderung*. In Fortsetzung seiner früheren Aufsätze mit gleicher Überschrift (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 73; C. **1920**. I. 104) zeigt Vf., daß nach Ausschaltung der durch die teilweise Verdichtung durch Oberflächenwrkg. und die teilweise Verflüssigung der Gase bedingten Fehlerquellen das Landoltsche Gesetz über die Unveränderlichkeit des Bruches $(n_{tp} - 1) : (n_{o760} - 1) = d_t p$ auch bei tiefen Tempp. gilt. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 91—93. Dez. 1919. Berlin.) Splittgerber.

W. Herz, *Dampfdruckregelmäßigkeiten. III.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 45; C. **1919**. I. 695). Der Proportionalitätsfaktor a in der van der Waalsschen Dampfdruckformel ist nicht immer konstant. Berechnet man a aus verschiedenen zusammengehörenden Werten von Druck u. Temp., so kann a mit steigender Temp. regelmäßig steigen oder fallen oder unregelmäßig verlaufen. Bei chemischen Elementen liegt a meist näher an 2 als an 3. In homologen Reihen organischer Verbb. zeigen die a-Werte ein Anwachsen mit steigendem Molekelgewicht. Assoziierte Fll. haben oft einen größeren a-Wert als analog zusammengesetzte, nicht assoziierte Verbb. (Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 408—9. 1/12. [20/10. 1919]. Physik.-Chem. Abt. d. Univ. Breslau.) J. Meyer.

B. Anorganische Chemie.

F. Paschen, *Das Spektrum des Neons.* Vf. maß das Neonspektrum gegen Fe auf langfristigen, mit einem großen Konkavgitter gewonnenen Aufnahmen, wobei sich viele früher als einfach gemessene Linien in mehrfache auflösten, und es wurden zum Teil neue höhere Serienglieder gefunden. Im Ultraviolett wurde ein größerer Quarzspektrograph herangezogen, der weitere Glieder der Hauptserien enthüllte u. der festzustellen gestattete, daß mit Quarzplatten verschlossene Neonröhren in diesem Gebiete nur das Auslaufen dieser Serien zeigen, daß aber weitere Linien jenseits 2550 Angström nicht auftreten. Es gelang die Einordnung aller stärkeren Linien in die Serien. Das Serienspektrum des Ne ist daher in einer Vollständigkeit dargestellt, wie bisher nur in wenigen anderen Fällen. In ebenso vielen Tafeln, wie Serien auftreten, sind die Beweise für die Serien, bezw. Kombinationen gegeben. Die mathematische Darst. des neuen vom Vf. angenommenen Serientypus gelang in keinem Falle innerhalb der Fehlergrenzen, was bei der empirischen Art der B. solcher Interpolationsformeln und der Möglichkeit von Diskontinuitäten nicht verwunderlich ist. Die Tabellen umfassen nicht weniger als 40 Seiten. (Ann. der Physik [4] **60**. 405—53. 14/6. 1919.) BYK.

R. Schachemmeier, *Krystallgitter, deren Atome durch Gravitationsfelder in stabilen Gleichgewichtslagen gehalten werden.* Beim BOHRschen Atommodell sind die Kraftwirkungen, die den elektrostatischen das Gleichgewicht halten, Zentrifugalkräfte. Bei den komplizierten Verhältnissen im Krystallgitter wird man im Gegensatz zu den Gasen nicht mehr einfache Zentrifugalkräfte zur Herst. dieses Gleichgewichts erwarten dürfen, sondern Gravitationsfelder, die in besonderen Fällen im unendlich Kleinen als Zentrifugalfelder aufgefaßt werden können. Bei dem kubischen Gitter vom Typus des NaCl hat Vf. früher (Ann. der Physik [4] **53**. 79) ein Gravitationsfeld angegeben, das dasselbe im stabilen Gleichgewicht erhält, derart, daß dessen Atome durch quasielastische Kräfte an die Ecken des Gitters gebunden sind, u. welches nach den sonstigen physikalischen (elastischen, thermischen) Eigenschaften mit der Erfahrung übereinstimmt. Es werden nunmehr auch kompliziertere Gitter aus Gravitationsfeldern aufgebaut, nämlich aus zentrierten Würfeln (Ecken u. Mittelpunkte mit Atomen besetzt), aus flächenzentrierten Würfeln (Ecken und Flächenmitten besetzt, wie z. B. bei Cu), aus Parallelepipeden (Kalkspat?), zentrierten Parallelepipeden und flächenzentrierten Parallelepipeden errichtete Gitter, sowie endlich speziell die Gitter des Graphits und Diamants. Es wird dabei von der EINSTEINschen Theorie der Gravitationswellen Gebrauch gemacht. (Ann. der Physik [4] **60**. 548—69. 27/11. [9/9.] 1919. Karlsruhe i. Baden, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Fritz Ephraim, *Über Additionsprodukte von Schwefeldioxyd an Alkalijodide (Alkalijodidsulfone).* Gegenüber der Veröffentlichung von DE FORCRAND und TABOURY (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1253; **169**. 162; C. **1919**. III. 661. 804) weist Vf. darauf hin, daß EPHRAIM und KORNBLUM in einer von den genannten Autoren nicht berücksichtigten Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2007; C. **1916**. II. 721) zu abweichenden Resultaten gelangt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 118. 17/1. 1920. [3/12. 1919.] Bern, Anorg. Lab. d. Univ.) RICHTER.

R. Schwarz und **H. Deisler**, *Notiz zur Abhandlung über die Existenzfrage des Zirkonmonoxyds.* In einer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1896; C. **1920**. I. 240) haben die Vff. einer Abhandlung von E. WEDEKIND (vgl. LIEBIGS Ann. **395**. 191; C. **1913**. I. 997) über das elementare Zirkon nicht Erwähnung getan. Es wird festgestellt, daß WEDEKIND betreffend die Existenzfrage des Zirkonmonoxyds zu ähnlichen Ergebnissen wie die Vff. gekommen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1. 17/1. 1920. [10/11. 1919].) PFLÜCKE.

Guertler, *Zum Problem des elektrischen Widerstandes der Legierungen.* Vf. zeigt an zwei Beispielen aus der Literatur, *Kalium-Rubidium-Legierungen* von Kurnakow u. Nikitinsky und *Blei-Zink-Legierungen* von Wagenmann, wie sich das Gesamtbild des *elektrischen Widerstandes binärer metallischer Systeme in Abhängigkeit von der Zus. und Temp.* darstellt. Die elektrischen Widerstandsmessungen sind hiernach ein ausgezeichnetes Mittel zur *Erforschung der Konstitution der Legierungen.* (Ztschr. f. Metallkunde **11.** 41—44. Juli-Sept. 1919.) Groschuff.

Fritz Paneth und **Karl Fürth**, *Über Zinnwasserstoff.* 1. Mitteilung. (Unter Mitarbeit von **A. Marschall.**) Vff. geben zunächst einen Überblick über die bisher angestellten Verss. zur Darst. des Zinnwasserstoffs, die alle ergebnislos waren. Analog der Darstellungsweise des Wismutwasserstoffs (vgl. Paneth und Winterstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51.** 1728; C. **1919.** I. 215) wählten sie zu seiner Gewinnung als Ausgangsmaterial die Magnesiumlegierung, weil sie die Verbindung Mg_2Sn enthält, die ihr einen bläulichen Farbton verleiht. Ein Gemisch von reinstem Magnesium in Form von Spänen und reinstem Zinnfeilicht im Gewichtsverhältnis 1 : 1 oder 2 : 3 wird in einem Eisentiegel in einem durch einen Roseschen Tiegeldeckel eingeführten Wasserstoffstrom geschmolzen. Die Legierung wird pulverisiert und in einer Woulfeschen Flasche mit drei Tubussen, Tropftrichter und Abfluß, durch 4-n. Salzsäure oder 4-n. Schwefelsäure zersetzt. Das aus der Flasche entweichende Gasgemisch tritt nach seiner Reinigung durch Wattefilter, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd in eine durch einen Bunsenbrenner erhitzte Hartglasröhre ein. Das bei der Zers. des gasförmigen Zinnwasserstoffs sich bildende Zinn setzt sich als Metallspiegel vor oder hinter der unter der Zersetzungsröhre brennenden Flamme ab, und zwar stets sehr nahe neben der erhitzten Stelle, was ihn sofort von dem flüchtigen Arsenspiegel unterscheiden läßt. Was die Farbe des Zinnspiegels betrifft, so kann man bei starker Ausbildung oft drei Ringe unterscheiden: der unmittelbar der erhitzten Stelle folgende ist weißlichgrau, daran anschließend kommt ein schwarzgrauer bis schwarzer und zuletzt ein brauner, allmählich verlaufender. Zur Identifizierung des Spiegels können verschiedene für Zinn charakteristische Rkk. dienen. K. konz. HNO_3 greift ihn nicht merklich an, während Arsen-, Antimon- u. Wismutspiegel durch sie sofort gelöst werden. K. konz. HCl löst ihn augenblicklich; dies bildet eine gute Unterscheidung gegenüber Arsen u. Antimon, nicht gegenüber Wismut. Frisch bereitete Natriumhypochloritlsg. verändert ihn nicht. Gelbes Ammoniumsulfid löst ihn langsam. Trockenes Salzsäuregas macht auch starke Zinnspiegel fast augenblicklich unsichtbar. Die nicht oder nur sehr schwer mehr zu erkennenden, mit Chlorwasserstoff behandelten Zinnspiegel geben sämtliche Rkk. des Zinnchlorürs. Eine verd., nur schwach bräunliche Mischung von Kaliumferricyanid und Ferrichlorid erzeugt an der Stelle des Spiegels Berliner Blau. 1%ige Goldchloridlsg. ergibt die charakteristischen Farben des Cassiusschen Goldpurpurs. Eine Lösung von Quecksilberchlorid bewirkt das Erscheinen eines weißen Spiegels von Kalomel, der beim Durchblasen von NH_3 augenblicklich einen dunkelgrünlichbraunen Farbton annimmt. H_2S führt das unsichtbare Zinnchlorür in braunes Zinnsulfür über, das von farblosem Ammoniumsulfid nicht gelöst wird. Chlorwasserstoff bewirkt Rückverwandlung in Zinnchlorür, Chlorgas dagegen Überführung in Zinnchlorid. Dieses wird beim abermaligen Durchleiten von H_2S unter schwachem Erwärmen in gelbes Sulfid verwandelt, das sich nunmehr in farblosem Ammoniumsulfid sehr leicht löst. Zur Unterscheidung des Zinnspiegels speziell vom Antimon- und Wismutspiegel kann auch noch die Donausche Leuchtrk. Verwendung finden. Eine Perle reinsten Calciumoxyds, in der Wasserstofflamme am Ende der Zersetzungsröhre geglüht, läßt weder die kornblumenblaue Luminescenz, die für Wismut, noch die himmelblaue, die für Antimon charakteristisch ist, erscheinen. Von den angeführten Rkk. dürfte die Unlöslich-

keit in k. konz. HNO_3 und die B. von Goldpurpur und von Kalomel nach vorausgegangener Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoff für die rasche Identifizierung des Zinnspiegels am meisten zu empfehlen sein. Die Ausbeute des gasförmigen Zinnwasserstoffs ist eine schlechte: nur einige Tausendstel Proz. des Zinns werden in die Wasserstoffsverb. übergeführt. Trotzdem ist Vff. die Kondensation dieses Gases mittels fl. Luft gelungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2020—29. 8/11. [19/8.] 1919. Prag, Lehrkanzel f. anorg. u. analyt. Chem. d. Dtsch. Techn. Hochschule.) Wege.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über kolloide Färbemittel im Mineralreich.* Bei den meisten Mineralien verändert eine Radiumbestrahlung die Farbe von Violett (Blau) zu Rot und Gelb. Flußspat verändert sich dagegen umgekehrt von Gelb über Grün, Blau zum Violett. Bei kolloiden Färbemitteln ist deren Dispersitätsgrad von sehr großem Einfluß auf die Farbe. So genügt die verschiedene Dispersität des Schwefels zur Erklärung der verschiedenen Farben von Ultramarin, Lasurstein, Hauin, Sodalith. Weiß tritt bei sehr großen S-Teilchen auf. Vielleicht ist S auch das Färbemittel des blauen Steinsalzes. Die Na-Theorie von Siedentopf ist unwahrscheinlich, da Radiumbestrahlung von farblosem NaCl nur zu Braun führt. Für Flußspat kommt eine S-Theorie nicht in Betracht. (Kolloid-Ztschr. **26**. 23—27. Jan. 1920. [13/10. 1919.] Wien.) Liesegang.

A. Johnsen, *Graphische Ableitung der beiden optischen Achsen trikliner Krystalle aus den Auslöschungsrichtungen von fünf Flächen.* Nach Liebisch (N. Jahrb. f. Mineral. **1886**. I. 157) lassen sich, dank der von Fresnel gefundenen Beziehung zwischen zwei Polarisationsebenen einer Wellennormalen u. den beiden optischen Achsen, diese letzteren berechnen aus den fünf Paaren von Auslöschungsebenen, die fünf Flächenstellungen entsprechen. Da die rechnerische Ableitung sehr zeitraubend ist, so gibt Vf. ein — naturgemäß weniger genaues — graphisches Verf. an, das auf stereographischer Projektion beruht, und das durch das Wulffsche Netz erleichtert wird. Das Verf. wird praktisch durchgeführt an einer Figur mittels der empirischen gefundenen Daten des Albits. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1919**. 321—25. 15/11. 1919. Kiel.) Bister.

P. Quensel, *Zur Kenntnis der Mylonitbildung, erläutert an Material aus dem Kebnekaisegebiet.* Nach einer Besprechung der von verschiedenen Autoren in sehr verschiedener Weise vorgenommenen Abgrenzung des Begriffs Mylonit definiert Vf. diesen als ein Gestein, dessen strukturelle Eigenart darin liegt, daß seine Kataklasstruktur trotz der immer mehr um sich greifenden Umkrystallisation noch deutlich erkennbar ist, ohne daß dabei das quantitative Vorherrschen der einen oder anderen Strukturfacies für die Zuteilung des Gesteins entscheidend sein soll. Jedenfalls sind Bezeichnungen wie kataklastisches Gestein, Mylonit, Kakirit, Hartschiefer nur strukturelle Begriffe und an sich ohne stratigraphische Bedeutung. Darauf wird eine Einteilung der mylonitischen Gesteine des Kebnekaisegebietes aufgestellt. — In der Frage, wie weit mit der Mylonitisierung chemische Umsetzungen verbunden sind, vertritt Vf. die Ansicht, daß Verschiedenheiten in der stofflichen Zus. nicht auf primäre Diffenzen oder auf größere von dem Zertrümmerungsprozeß unabhängige Lösungsumsetzungen zurückzuführen, sondern daß Mylonitisierung und Veränderung der Zus. im engsten Zusammenhang miteinander verlaufen seien und bei der Ultramylonitisierung ein Maximum erreicht haben. Diese Anschauungen, die sich vorwiegend auf geologische Feldbeobachtung, nicht auf chemische Analysen stützen, werden durch Beispiele erläutert. Insbesondere muß der *Hartschiefer* als ultramylonitisches Prod. des krystallinen Gesteins angesprochen werden wegen des engen Zusammenhanges zwischen beiden; ihre völlig abweichende

Zus. (z. B. 90,66% SiO_2 im Hartschiefer gegen 62,92% im Ausgangsgestein) setzt eine stoffliche Wanderung voraus. Gegen die neuerdings von Holmquist vertretene Ansicht, daß die Bandschiefer Sedimente seien, wendet Vf. ein, daß bei ihrer völligen Zermahlung an den großen Überschiebungsflächen sich die feine „Schichtung“ der Hartschiefer nicht hätte erhalten können. (Bull. Geol. Inst. Upsala **15**. 91—116; N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 270—72. 22/2. 1919. Ref. Erdmannsdörffer.) Bister.

E. A. Wülfing, *Der Viridin und seine Beziehung zum Andalusit.* Der bisher für eine Abart des Andalusits gehaltene Viridin (vgl. H. Bäckström: „*Mangan-andalusit*“, Geol. Förening; Stockh. Förhandl. **18**. 386; C. **98**. II. 555) u. Klemm: Notizbl. d. Ver. f. Erdk. u. d. geol. Landesanst. Darmstadt **1911**. 4; C. **1913**. I. 54) wurde in den beiden bekannten Wässern aus der Gegend von Vestana im südlichen Schweden und vom unteren Lindenberg bei Darmstadt untersucht und mit 3 Andalusiten verglichen. Wenn die durch die Analyse gefundenen Mengen von TiO_2 (nur in dem Viridin von Darmstadt) auf SiO_2, Mn_2O_3 und Fe_2O_3 auf Al_2O_3 umgerechnet werden, so stimmen die Werte fast genau auf die Formel Al_2SiO_5. Es liegt also das einfache Tonerdesilicat Al_2SiO_5 vor, in dem ein kleiner Teil des Al_2O_3 von Mn_2O_3 und Fe_2O_3 vertreten werden. Vom Andalusit unterscheidet sich der Viridin durch die abweichende optische Orientierung; beim Viridin ist $\mathfrak{c} = c$, beim Andalusit $\mathfrak{a} = c$, ein genügender Grund, um die Einstellung beider in eine isomorphe Reihe auszuschließen, und sie als zwei gesonderte Arten zu betrachten. Das Tonerdesilicat, Al_2SiO_5, ist demnach tetramorph mit den Mineralien Disthen, Sillimanit, Andalusit u. Viridin. — Die physikalischen Eigenschaften des Viridins, des roten Andalusits und eines grüngelben Andalusits aus Brasilien, über den Angaben bisher nicht veröffentlicht waren, sind tabellarisch gegenübergestellt. (Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-nat. Klasse **1917**. 12. Abhandl.; N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 259—61. 22/2. 1919. Ref. R. Brauns.) Bister.

E. G. Zies, **E. T. Allen** und **H. E. Merwin**, *Einige bei der sekundären Kupfersulfidanreicherung auftretende Reaktionen.* Die Einw. neutraler, z. T. auch H_2SO_4-saurer oder $FeSO_4$-haltiger Kupfersulfatlsgg. auf Kupferindig, Kupferglanz, Eisenkies, Magnetkies, Kupferkies, Buntkupfererz, Zinkblende und Bleiglanz bei Luftausschluß wurde untersucht. Die möglichst reinen natürlichen, teilweise auch, zwecks Vergleichs, die künstlich hergestellten Mineralien wurden bei Zimmertemp., bei 100° und bei 200° mit den Lsgg. behandelt. Ihre Körnung entsprach der Maschendichte einer Seidengaze von 50—80 pro cm; feineres Pulver wurde sorgfältig vermieden. Hinsichtlich der Einzelheiten der Unters. sei auf das ausführliche Referat im N. Jahrb. f. Mineral. verwiesen. Im folgenden können nur die hauptsächlichsten Ergebnisse mitgeteilt werden. — Kupferindig verwandelt sich, fein gemahlen bei 200° immer wieder mit frischer Kupfersulfatlsg. behandelt, nach der Gleichung I. schließlich vollständig in Kupferglanz. Freies Cu entsteht nicht. Bei 100° geht der Prozeß viel langsamer vor sich, bei gewöhnlicher Temp. ist die Cu-Umsetzung so minimal, daß man die Rk. nur mit Wahrscheinlichkeit annehmen kann. Durch künstliche Anreicherung auf Zinkblende oder Bleiglanz entstandenes CuS reagiert durch seine große Oberfläche viel schneller, als fein pulverisierter natürlicher Kupferindig. Durch Zusatz von Cuprosulfat — indem man Kupferdrähte in die Lsg. einhängt — wird die Umwandlung des Kupferindigs in Kupferglanz wesentlich beschleunigt; sie geht dann auch schon bei 15° leicht vor sich, und zwar nach der Gleichung II. Die Lsg. wird dabei Cu-reicher. — Bei der Einw. der $CuSO_4$-Lsg. auf Kupferglanz bei 200° entstanden Cu und basisches Kupfersulfat. Cu_2O konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Lösung war sauer geworden. Die Vff. bezweifeln die Ergebnisse von H. N. Stokes (Econ. Geol. **1**. 648), der bei anderer Vers.-Anordnung die Entstehung

von Cu und Kupferindig. beobachtet hatte. — Bei der Behandlung von Eisenkies mit Kupfersulfatlsg. geht neben der B. von Reichsulfid eine Reihe von Nebenvorgängen einher. Durch Zumengung des dreifachen Volumens Quarz zum Eisenkies gelang es, wenigstens zum Schluß der Umsetzung, die Nebenprodd. zum Verschwinden zu bringen. Es entstand nach 9 tägiger Behandlung bei 200° Reichsulfid, das zu 99,3% aus Cu_2S bestand, und zwar nach der Gleichung III. Bei geringerem Überschuß an *$CuSO_4$* entsteht ein Gemenge von Cu_2S und CuS. CuS entsteht zuerst nach der Gleichung IV., u. geht dann nach Gleichung I. in Cu_2S über. Zusatz von H_2SO_4 verlangsamt die Rk., Zusatz von $FeSO_4$ verstärkt die Nebenrkk. Die Prodd. der Nebenrkk., Cu, Cuprit und Eisenglanz, werden durch die beim Fortgang der Hauptrk. entstehende H_2SO_4 in Lsg. gebracht. Zusatz von Cuprosulfat beschleunigt auch hier die B. von Reichsulfid. Verss. bei 100° und 40—50° führten zu ähnlichen Ergebnissen. Die nach dem Befund auf den Kupferlagerstätten erwartete Umwandlung von Eisenkies in Kupferkies und Buntkupfererz gelang nicht. — Dagegen setzt sich Magnetkies, mit der dreifachen Menge Quarz gemengt, mit $CuSO_4$-Lsg. unter bestimmten Umständen im wesentlichen zu Kupferkies um. Kupferkies kann durch neutrale $CuSO_4$-Lsg. nicht vollständig in Cu_2S umgewandelt werden, ohne daß Fe_2O_3, Cu_2O und Cu entstehen. Daher wurden der 5%igen $CuSO_4$-Lsg. 2½% H_2SO_4 zugesetzt. Es entstand nun bei 200° ein Gemisch von im wesentlichen Cu_2S mit ganz wenig CuS. Neutrale

I. $5\,CuS + 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O = 4\,Cu_2S + 4\,H_2SO_4$,

II. $CuS + Cu_2SO_4 = Cu_2S + CuSO_4$,

III. $5\,FeS_2 + 14\,CuSO_4 + 12\,H_2O = 7\,Cu_2S + 5\,FeSO_4 + 12\,H_2SO_4$,

IV. $4\,FeS_2 + 7\,CuSO_4 + 4\,H_2O = 7\,CuS + 4\,FeSO_4 + 4\,H_2SO_4$,

V. $CuFeS_2 + CuSO_4 = 2\,CuS + FeSO_4$,

VI. $Cu_5FeS_4 + CuSO_4 = 2\,Cu_2S + 2\,CuS + FeSO_4$,

VII. $ZnS + CuSO_4 = CuS + ZnSO_4$,

$CuSO_4$-Lsg. führte den Kupferkies in ein Gemenge von Kupferindig und Kupferglanz über, das je nach den Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien, reicher an dem einen oder anderen der Sulfide war. Bei diesen und bei Verss. bei 40° wird um so weniger H_2SO_4 gebildet, je mehr CuS entsteht. Bei reiner CuS-B. würde daher die Rk. nach der Gleichung V. verlaufen. Das so entstandene CuS wird dann nach Gleichung I. weiter zu Cu_2S umgesetzt. — Buntkupfererz wird von H_2SO_4 leichter angegriffen, als Eisenkies und Kupferkies. Bei seiner Behandlung mit 2½%ig. H_2SO_4 bei 200° bildeten sich Cu_2S, CuS, $CuFeS_2$, FeS_2, $FeSO_4$ und H_2S. Bei der Umsetzung des Buntkupfererzes mit $CuSO_4$-Lsg. wird nur wenig H_2SO_4 frei. Daher ist die B. von Fe_2O_3 schwer zu vermeiden. Dies gelang nur durch starke Vermehrung der Erzmenge und Hinzufügen der dreifachen Menge Quarz. Nach dem Verhältnis der bei 200° entstandenen Mengen Cu zu H_2SO_4 muß angenommen werden, daß die erste Stufe der Anreicherung nach der Gleichung VI. verläuft, und daß H_2SO_4 nur durch die weitere Veredelung von CuS zu Cu_2S nach Gleichung I. entsteht. Bei 100° und bei gewöhnlicher Temp. entstehen Gemenge von Cu_2S und CuS. Bei gewöhnlicher Temp. entsteht gar keine H_2SO_4, die Rk. verläuft ausschließlich nach Gleichung VI. — Mit Zinkblende reagiert die Kupfervitriollsg. bei 200° unter B. eines Gemenges von Cu_2S und CuS. Zunächst bildet sich CuS nach der Gleichung VII., das dann nach Gleichung I. weiter veredelt wird. Ganz entsprechend reagiert Bleiglanz, und zwar so energisch, daß er nur bei gewöhnlicher Temp. untersucht wurde. — Schließlich wurden die verschiedenen Mineralien vergleichsweise unter möglichst gleichen Bedingungen mit 1,25%ig. $CuSO_4$-Lsg. behandelt und dadurch folgende, nur sehr bedingt gültigen Verhältniszahlen gefunden, welche die Zahl der umgewandelten Moleküle, bezogen auf die Einheit des Buntkupfererzes, angeben: Buntkupfererz 1, Bleiglanz 4,5,

Zinkblende 2,3, Kupferkies 1,1. Die übrigen Mineralien ergaben keine brauchbaren Werte. (Econ. Geol. **11**. 407—503. 1916. Harvard Mining School und Geophysikal. Lab. des Carnegie-Inst.; N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 277—88. 22/2. 1919. Ref. G. Silberstein.) Bister.

T. M. Broderick, *Einige sich auf die sekundäre Anreicherung von Quecksilberlagerstätten beziehende Versuche.* Löslichkeits- und Fällungsverss. zwecks Erforschung der Anreicherungsvorgänge auf Quecksilberlagerstätten. — Zinnoberpulver wurde mit $^1/_{20}$-n. HCl behandelt. Nach 6 Wochen war Hg in Lsg. nachzuweisen. $^1/_{20}$-n. H_2SO_4 und eine Mischung davon mit $^1/_{20}$-n. $Fe_2(SO_4)_3$, sowie stärkere H_2SO_4-Lsgg. lösten nicht. Verd. HCl brachte aus einer Mischung von Zinnober u. Pyrolusit nach kurzer Zeit reichlich Hg in Lsg. — Manganblende und Magnetkies fällten im Laufe einer Woche aus saurer u. aus neutraler $HgCl_2$-Lsg. viel, Kupferkies und Antimonglanz etwas Hg. Realgar, Eisenkies und Markasit wirkten nicht. Leuchtgas fällte aus $HgCl_2$-Lsg. Hg_2Cl_2, das durch H_2S in ein Gemenge von HgS u. Hg umgewandelt wurde. Durch feingepulverten Kalkspat wird in einigen Tagen fast alles Hg aus $HgCl_2$-Lsg. als gelbbraunes, rotbraunes bis schwarzes Quecksilberoxychlorid gefällt. War die $HgCl_2$-Lsg. mit $FeSO_4$ versetzt, so fällt Hg_2Cl_2 aus. Als natürliche Mineralgesellschaft finden sich die Oxychloride Terlinguait und Elastonit, das Chlorid Kalomel und das Oxyd Montroydit sämtlich mit Kalkspat zusammen im Terlinguagebiet. (Econ. Geol. **11**. 645—51. 1916; N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 288—89. 22/2. 1919. Ref. G. Silberstein.) Bister.

O. Krull, *Die Geologie der deutschen Kalisalzlager nach dem heutigen Stand der Forschung.* Mit den Arbeiten Jäneckes hat die Entw. der Geologie der Kaliumsalze, beginnend mit den grundlegenden Arbeiten van't Hoffs über die Ablagerung ozeanischer Salze, einen gewissen Abschluß erreicht. Vf. faßt daher die bisherigen Ergebnisse kritisch zusammen, wobei die Tektonik der Lagerstätten etwas ausführlicher behandelt wird. Was die Schichtenfolge anlangt, so stehen sich die Lehren von Ochsenius (Barrentheorie) und von Walter (Wüstentheorie) einander gegenüber. Beide Forscher lassen die Ablagerungen durch Eindunsten von Meerwasser entstehen. Welche Salze sich nacheinander abscheiden, lehren die Arbeiten über die Löslichkeit von Salzen in W. u. die Beobachtungen über das Verdunsten von Meereswasser. van't Hoff hat auf Grund dieser Beobachtungen ein Profil der Kaliumsalzablagerungen aufgestellt; in der Natur weicht das tatsächliche V. etwas von dem konstruierten Profil van't Hoffs ab; sowohl der Menge, als auch der Art nach. Die verschiedenen Mengen der Ablagerung finden durch die Barrentheorie von Ochsenius eine zwanglose Erklärung, während die Wüstentheorie Walters sich damit nicht in Einklang bringen läßt. Die Umbildung der verschiedenen Salzarten wird bedingt durch Einfluß von W., Wärme, Hebung und Senkung der Erdrinde, wodurch Schmelz- und Umkrystallisierprozesse ermöglicht werden, welche die bereits fertig gebildeten Salze chemisch verändern. W., Wärme u. Druck sind also die Größen, die in erheblichem Maße das Aussehen unserer Kaliumsalzlager bestimmt haben. Spätere Forschungen werden auf diesem Gebiet noch manche Unsicherheit zu beseitigen haben. (Kali **13**. 277—81. 296—304. 317 bis 322. 1. u. 15/9. 1/10. 1919.) Volhard.

D. Organische Chemie.

Johannes Kerb, *Über eine Verbindung der Stärke mit Phosphorsäure.* Da zwar Anhaltspunkte vorliegen, daß die natürliche Stärke P in organischer Bindung, wahrscheinlich in Form eines Phosphorsäureesters, enthält, die Isolierung eines solchen aus ihr aber bisher nicht gelungen ist, wurde versucht, durch Phosphorylierung von Stärke nach dem Verf. von Neuberg u. Pollak (Biochem. Ztschr. **23**.

515; C. **1910**. I. 1233) eine Anreicherung an P zu bewirken. Als Neutralisationsmittel bei der Einw. von $POCl_3$ (in Chlf.) auf die wss. Stärkelsg. wurde anfangs nur $CaCO_3$, später daneben noch 10% CaO verwendet. Aus der vom Chlf. getrennten und eingeengten wss. Lsg. fiel durch A. eine Ca-Verb., die direkt nicht, wohl aber stark nach Zerstörung der organischen Substanz Rkk. auf H_3PO_4 gab. Sie wird als *Ca-Salz* einer *Stärkephosphorsäure* aufgefaßt, das aber noch unveränderte Stärke, auch leicht noch etwas $CaCl_2$ enthält. Dargestellt wurde ferner das *Pb-Salz*. In beiden Salzen finden sich P und Metall in atomistischem Verhältnis. — Das Verf. konnte ferner auf *Inulin* und *Glykogen* angewandt werden.

Durch HCl konnte der Abbau zu Phosphorsäureestern einfacherer Kohlenhydrate nicht befriedigend erreicht werden; 25%ig. Säure bewirkte schon bei 37°, wobei die Stärkerk. noch stark positiv blieb, Abspaltung von H_3PO_4, 5%ig. lieferte ein schmieriges Prod., das noch starken Gehalt an organischem P aufwies. Dagegen führte die Einw. von Takadiastase zu einer gleichfalls als Ca-Salz isolierbaren, rechtsdrehenden *Hexosemonophosphorsäure*, die durch Hefe vergoren wurde. (Biochem. Ztschr. **100**. 3—14. 18/12. [26/6.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exp. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

Heinrich Lüers, *Der Farbenumschlag des Kongorubins unter dem Einfluß von Reaktion und Neutralsalzwirkung.* Lsgg. von Kongorubin schlagen bei einer $[H^{\cdot}] \mathrel{\overline{\overline{\cdot}}} 5{,}5 \cdot 10^{-5}$ sofort von Rot nach Blau um. Mit sinkender $[H^{\cdot}]$ steigt die Umschlagszeit rasch an, um von einer $[H^{\cdot}] = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$ an sich dem Wert „unendlich" zu nähern. Bei Ggw. von Neutralsalz (KCl) genügen außerordentlich kleine H-Ionenkonzz., um den Umschlag in kürzester Zeit erfolgen zu lassen. Dagegen wird mit steigender OH-Ionenkonz. durch Neutralsalze der Umschlag verzögert.

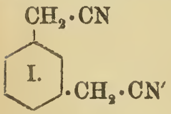
Wahrscheinlich erklärt sich dies durch Veränderungen im Solvatzustand des Kongorubins, bedingt durch die Einw. der vorhandenen Elektrolyte. Auch Adsorptionserscheinungen dürften anzunehmen sein. Das OH-Ion wirkt verzögernd durch Erhöhung des Dispersitätsgrades des Kongorubins. Dasselbe wird dadurch widerstandsfähiger gegen fällende Einflüsse. (Kolloid-Ztschr. **26**. 15—20. 1920. Jan. [12/9. 1919.] München, Wissensch. Station f. Brauerei.) LIESEGANG.

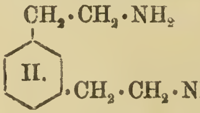
Julius v. Braun und **Ludwig Neumann**, *Versuche zur Darstellung des o-Divinylbenzols.* Das von V. BRAUN, KRUBER u. DANZIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2642; C. **1917**. I. 72) beschriebene β,β'-Diamino-o-diäthylbenzol, $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$, gibt bei der erschöpfenden Methylierung eine *Verb.* $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, deren Reindarst. jetzt gelungen ist. Wird das dem Jodid entsprechende Ammoniumhydroxyd, $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, erwärmt, so entsteht in geringer Menge das *Amin* $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$. Die Hauptmenge verliert Dimethylamin u. liefert *o-Divinylbenzol*, $C_6H_4(CH : CH_2)_2$, das nur in polymerisierter Form gewonnen werden kann. Zu dem gleichen Prod. kommt man auch von dem Amin $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$, über die *Ammoniumbase*, $HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$. — *Verb.* $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$. Aus β,β'-Diamino-o-diäthylbenzol in wss. Suspension mit 5 Mol. CH_3J und etwas mehr als 4 Mol. NaOH unter Kühlung. Weiße, filzige M. aus W.; F. 196°; wl. in k. W. — *β-o-Vinylphenyläthyldimethylamin*, $CH_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Neben einem festen, dunkel gefärbten Prod. beim Erwärmen des oben beschriebenen Jodids mit Alkali. Basisch riechende Fl.; $Kp._{13}$ 123 bis 124°; swl. in W. Entfärbt Permanganatlsg. sofort. Addiert Chlor- und Bromwasserstoff, sowie in Ggw. von Pd Wasserstoff. Wird beim Destillieren und beim Erwärmen mit Alkalien nicht verändert. — *Pikrat*. Gelbe Blättchen aus A.; F. 137°; wl. in A. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$. F. 167° (Zers.); wl. in h. W. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{20}NJ$. Blättchen aus A., F. 209°; wl. in A. — Das oben erwähnte dunkel

see errata v. 91² p. 1129

gefärbte Prod. stellt nach dem Auskochen und Auswaschen mit W. ein amorphes, braunes Pulver dar, ist halogen- und stickstofffrei und enthält außer ganz wenig Sauerstoff nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Es scheint ein Gemenge verschieden löslicher Körper zu sein; es ist in A., Ä., Chlf., Bzl., Toluol, Eg. unl., löst sich in geringem Grade in Xylol, in etwas größerer Menge in Tetrahydronaphthalin. Durch Fällen mit Ä. wird daraus ein gelbliches Pulver gefällt, das sich bei 200° dunkel färbt, bei 206—207° schm. u. als ein *KW-stoff* $(C_{10}H_{10})_n$ anzusprechen ist. Das gleiche Prod. erhält man neben Trimethylamin, wenn man das Jodmethylat des β-o-Vinylphenyläthyldimethylamins in W. mit Silberoxyd umsetzt u. die erhaltene Ammoniumbase erwärmt. Das o-Divinylbenzol scheint nur in polymerer Form zu existieren und nicht die Fähigkeit zu besitzen, durch Ringschluß in Inden oder Tetrahydronaphthalin überzugehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 109—13. 17/1. 1920. [10/12. 1919]. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius v. Braun, L. Karpf und **W. v. Garn**, *meta-Ringschlüsse in der Benzolreihe. II. Reduktion des m-Xylylencyanids.* (1. Mitteilung s. v. BRAUN, NEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2015; C. **1920**. I. 77.) Bei der Reduktion des m-Xylylencyanids (I.) mit Natrium und A. entsteht neben dem ω,ω'-Diamino-m-diäthylbenzol (II.) ein *Monoamin*, $C_{10}H_{13}N$, das sekundärer Natur ist, sich als gesättigt erweist und bei der Oxydation Isophthalsäure liefert. In ihm ist ein stickstoffhaltiger Ring in meta-Stellung an den Benzoylkern angegliedert; seine Formel ist in $C_6H_4{>}C_4H_8{<}NH$ aufzulösen. Unterwirft man das dem Amin entsprechende Ammoniumhydroxyd, $C_6H_4{>}C_4H_8{<}N(CH_3)_2\cdot OH$, der Dest., so wird außer W. glatt Dimethylamin abgespalten, und ein *KW-stoff* $C_{10}H_{10}$ mit einer Doppelbindung im Seitenring gebildet, der sich glatt zu Isophthalsäure oxydieren läßt u. demnach die Formel III. besitzt. Der KW-stoff $C_{10}H_{10}$ nimmt 2 Atome Wasserstoff unter B. eines *KW-stoffs* $C_{10}H_{12}$ auf, der gesättigten Charakter hat, sich gleichfalls zu Isophthalsäure oxydieren läßt und demnach als IV. zu formulieren ist. Beide KW-stoffe unterscheiden sich in ihrer Dichte in sehr charakteristischer Weise von den isomeren KW-stoffen der Inden- und Hydronaphthalinreihe; zweifellos weisen sie eine Angliederung einer Kohlenstoffkette in meta-Stellung an den Benzolring auf.









V. $C_{10}H_{12}N\left(<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_4\right)\cdot Br$

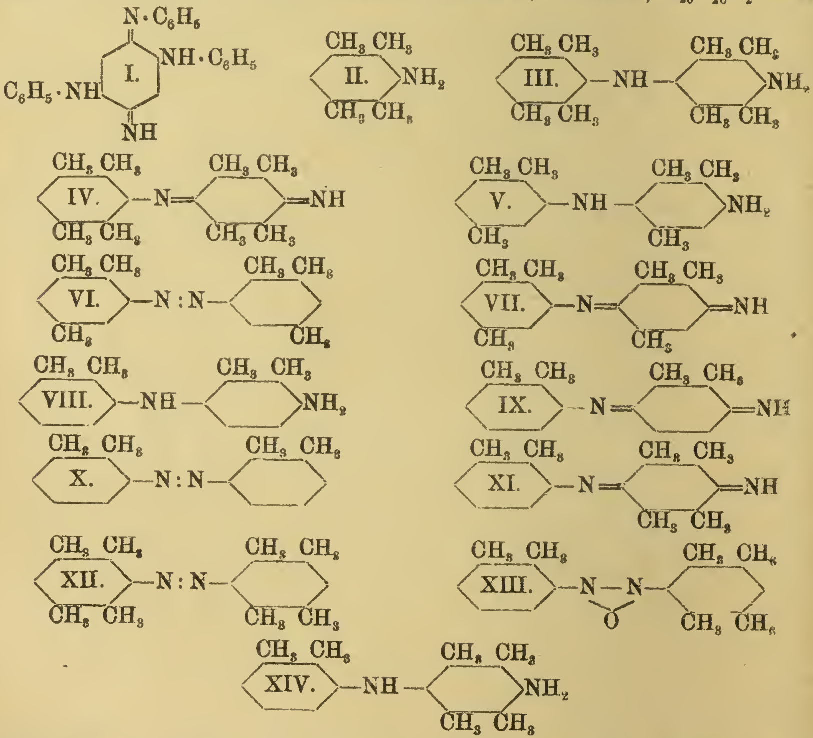
m-Xylylenbromid. Man läßt zu m-Xylol bei 130—135° Brom (4 Atome) so schnell zutropfen, daß keine merklichen Mengen Bromdampf entweichen. Siedet unter 12 mm Druck bei 158—160° (vgl. PELLEGRIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 458; C. **1900**. I. 175). — *m-Xylylencyanid, Nitril der m-Phenylendiessigsäure* (I.). Beim Eintragen des Bromids in eine wss.-alkoh. Lsg. von Cyankalium, die fast zum Sieden erhitzt wird. Kp.$_{20}$ 235—240°. — *ω,ω'-Diamino-m-diäthylbenzol* (II.). Neben dem als Hauptprod. entstehenden Monoamin $C_{10}H_{13}N$ aus dem Dinitril in h. A. mittels Na. Man trennt die beiden Basen durch fraktionierte Dest. Dickes Öl; Kp.$_{20}$ 165—170°; wl. in W.; zieht aus der Luft CO_2 an; gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D. 1,46) Isophthalsäure. — $C_{10}H_{16}N_2, 2HCl$; F. 290°; swl. in W. — $C_{10}H_{16}N_2, H_2PtCl_6$. F. 238°; swl. in W. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln aus A.; F. 238°. — *Biquartäres Jodid*, $C_6H_4[CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3J]_2$. Aus dem Diamin mit 6 Mol. CH_3J u. 2 Mol. NaOH. Krystalle aus A.; F. 212°. — *Monoamin*, $C_{10}H_{13}N$. Basisch riechende Fl.; Kp.$_{16}$ 97—98°; swl. in W.; zieht aus der Luft CO_2 an. Läßt sich nicht mit Wasserstoff in Ggw. von Pt oder Pd reduzieren. Entfärbt nicht Permanganat in schwefelsaurer Lsg. Wird durch Permanganat in sodaalkal. Lsg. oder durch Salpetersäure zu Isophthalsäure oxydiert. Gibt mit Benzolsulfochlorid

ein alkaliunl., dickes Öl. — $C_{10}H_{13}N, HCl$. Blättchen aus A.; F. 160°; wl. in A. — *$PtCl_4$-Salz*. Rotgelbe Krystalle aus W.; F. 232° nach vorheriger Dunkelfärbung. — *Pikrat*, $C_{16}H_{16}O_7N_4$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 176°; sll. in h. A. — *Benzoylverb.* Blättchen aus Ä. + PAe.; F. 72°; ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Acetylverb.* Öl. — *Phenylsulfoharnstoff*, $C_{10}H_{12}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Amin $C_{10}H_{13}N$ u. Phenylsenföl. Blättchen aus A. + PAe.; F. 87°; sll. in A. — *Nitrosoverb.* Gelbliches Öl. — *Quartäres Jodid*, $C_{10}H_{12}N(CH_3)_2 \cdot J$. Aus dem Amin $C_{10}H_{13}N$, CH_3J (3,5 Mol.) und NaOH in W. Blättchen aus A.; F. 236°; wl. in W. und A. — *Entsprechendes Platinchloridsalz*, $C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$. Feinkörniger Nd.; F. 228°; wl. in W. — *Verb.* $C_{18}H_{20}NBr$ (V.). Aus dem Amin $C_{10}H_{13}N$ und o-Xylylenbromid in Chlf. Weißer Nd.; F. 168—169°; wl. in W. und A. — *KW-stoff* $C_{10}H_{10}$ (III.). Neben Dimethylamin bei der Dest. der aus dem Jodid $C_{12}H_{18}NJ$ erhältlichen Ammoniumbase $C_{10}H_{12} : N(CH_3)_2 \cdot OH$ im Vakuum. Intensiv riechende Fl.; Kp.$_{18}$ 62 bis 63°; D.$^{19}{}_4$ 0,9; n_D^{19} = 1,54029. Verdickt auch unter Luft- und Lichtabschluß allmählich und geht schließlich in ein durchsichtiges, sehr hartes, in allen Lösungsmitteln unl. Glas über. Entfärbt Kaliumpermanganat sofort und wird von diesem zu Isophthalsäure oxydiert. — *Dibromid*, $C_{10}H_{10}Br_2$. Aus dem KW-stoff $C_{10}H_{10}$ u. Br in Chlf. oder CS_2. Eisblumenähnliche M. aus A. + PAe.; F. 48°. — *KW-stoff* $C_{10}H_{12}$. Aus dem KW-stoff $C_{10}H_{10}$ mit Wasserstoff in Ggw. von kolloidalem Pd. Angenehm riechende Fl.; Kp.$_{14}$ 50,5—51,5°; D.$^{17,3}{}_4$ 0,852; $n_D^{17,3}$ = 1,4968. Ist gegen Permanganat beständig. Wird von Salpetersäure zu Isophthalsäure oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 98—109. 17/1. 1920. [10/12. 1919.] Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) SCHMIDT.

S. Goldschmidt, *Zur Kenntnis der Oxydation des Anilins.* (*Über Aminoxydation. I.*) Im Gegensatz zu BAMBERGER und TSCHIRNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1524. **32**. 1675; C. **98**. II. 290. **99**. II. 190; LIEBIGS Ann. **311**. 78; C. **1900**. II. 45), die als regelmäßiges erstes Oxydationsprod. des Anilins β-Phenylhydroxylamin, bezw. Anilinoxyd annahmen, gelangt der Vf. zum Schluß, daß unter gewissen Bedingungen zunächst das Radikal $C_6H_5 \cdot N <$ auftritt, das sich zu Azobenzol u. Phenylchinondiimid polymerisiert, welche Prodd. schon CARO (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte **68**. 119; Chem.-Ztg. **20**. 840; Ztschr. f. angew. Ch. **11**. 845; C. **99**. II. 190) aus Anilin gewonnen hat. In bezug auf die Genesis der aus 1 Mol. Anilin entstehenden Oxydationsprodd. schließt sich der Vf. BAMBERGERS Auffassung an. Auch manche höher molekulare Prodd. könnten sich aus $C_6H_5 \cdot N <$ bilden, z. B. Dianilinochinonimidanil (I.) (vgl. BÖRNSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1268; C. **1901**. I. 1292; MAJIMA, AOKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3080; C. **1911**. II. 1787) und Emeraldin (WILLSTÄTTER, MOORE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2665; C. **1907**. II. 393; WILLSTÄTTER, DOROGI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2147; C. **1909**. II. 276) aus Anilin, entsprechend aus p-Toluidin die Verb. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_2(NH_2)(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (GREEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2772; C. **94**. I. 146). Die Annahme des Vfs. stützt sich darauf, daß sowohl beim Umsatz der aromatischen Chloramine mit Cu-Pulver (GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2734; C. **1913**. II. 1663) als auch bei der Oxydation der Anilinhomologen mit PbO_2 stets ein Chinonimid und eine Azoverb. entstehen. Beim Anilin selbst verläuft dieser Vorgang weniger glatt. — Die äth. Lsg. des Amins wird mit Eg. u. PbO_2 mehrere Stunden geschüttelt u. dann bis zur Entfärbung mit Zn-Staub behandelt, wodurch die Azoverb. in eine Hydrazoverb., die chinoide Verb. aber in ein Arylaminodiarylamin übergeht, das durch alkoh. Oxalsäure ausgefällt wird. Die Hydrazoverb. im Filtrat wird mit PbO_2 in Ä. wieder zur Azoverb. oxydiert; aus dem Oxalat wird in einer N-Atmosphäre durch verd. NH_3 die Base in Freiheit gesetzt, die durch PbO_2 in viel PAe. oder Ä. wieder in ein Chinondiimid übergeführt werden kann. Alle aus C-methylierten Aminen dargestellten Chinondiimide werden durch

Säuren leicht hydrolysiert unter B. des angewendeten Amins und eines Chinons, hingegen liefert Phenylchinondiimid hierbei Emeraldin.

Durch Schütteln von *Anilin* in Ä. mit wasserfreiem Na_2SO_4 u. PbO_2 und Behandeln des Rk.-Prod. mit alkoh. NH_3 und Zn-Staub entstehen *Azobenzol* und *p-Aminodiphenylamin*. — Aus *Aminodurol* (II.) wurden aut dem oben beschriebenen Wege erhalten: *Aminodidurylamin*, $C_{20}H_{28}N_2$ = III., Nadeln aus sd. A., F. 157°, wl. in k. A., swl. in PAe., fast unl. in Pentan; *Duryldurochinondiimid*, $C_{20}H_{26}N_2$ = IV., Nadeln aus Lg., F. 155—156° (157°), macht aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei; ll. in sd. Lg., zwl. in sd. A.; *Durochinon* (WILLSTÄTTER, KUBLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4161; C. **1909**. II. 2078), F. 110°. — Entsprechend entstehen aus *1,2,3,5-Cumidin*, $C_6H_2(NH_2)^1(CH_3)_3^{2,3,5}$, *Aminodicumylamin*, $C_{18}H_{24}N_2$ = V., Krystalle aus A., F. 138—139°; *2,3,5,2',3',5'-Hexamethylazobenzol*, $C_{18}H_{22}N_2$ = VI., Krystalle aus sd. A., F. 152—153°; *Cumylcumochinondiimid*, $C_{18}H_{22}N_2$ = VII., Prismen aus sd. Lg., F. 103°. — *1,2,3-Xylidin*, $C_6H_3(NH_2)^3(CH_3)_2^{1,2}$, gereinigt durch Krystallisation der Formylverb. aus A., liefert: *Aminodixylylamin*, $C_{16}H_{20}N_2$ = VIII., Krystalle aus A. enthaltendem Lg., F. 74—75°, sll. in A., wl. in k. PAe. und Lg.; *Xylylxylochinondiimid* (IX.), rote Krystalle, F. 67,5—68,5°, sll. in den üblichen Solvenzien; *Azoxylol*, $C_{16}H_{18}N_2$ = X., braunrote Nadeln aus CH_4O, F. 111°. — Durch Oxydation molekularer Mengen 1,2,3-Xylidin u. Aminodurol u. Aufarbeitung wie oben wurden erhalten: Duryldurochinondiimid, *Xylyldurochinondiimid* (XI.), Rosetten, F. 83—84°, sll. in den üblichen Solvenzien; *Azodurol*, $C_{20}H_{26}N_2$ = XII.,



rotgelbe Tafeln, F. 247°; die *Azoxyverb.* $C_{18}H_{22}N_2O$ = XIII., Krystalle aus A., F. 80—81°; als Zwischenprod. wurde isoliert *Xylylaminodurylamin*, $C_{18}H_{24}N_2$ (XIV.), Krystalle aus A., F. 153—154°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 28—44. 17/1. 1920. [17/11. 1919]. Greifswald u. Würzburg, Chem. Inst.) ILBERG.

S. Goldschmidt, *Über zweiwertigen Stickstoff: Das Triphenylhydrazyl.* (*Über Aminoxydation. II.*) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 28; vorst. Ref.) Durch Oxydation einer äth. Lsg. von Triphenylhydrazin entsteht eine tiefblaue, labile Färbung. Die Unters. der blauen Lsg. weist auf die Existenz eines Triphenylhydrazyls, $(C_6H_5)_2N \cdot N^{II} \cdot C_6H_5$, hin, das sich mit farblosem Hexaphenyltetrazan, $(C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$, im Gleichgewicht befindet u. in die Reihe der von WIELAND (LIEBIGS Ann. **381**. 200. **392**. 127; C. **1911**. II. 275. **1912**. II. 2071) aufgefundenen Verbb. des zweiwertigen N paßt.

Man bereitet durch Erhitzen von 420 ccm 96%ig. H_2SO_4 u. 500 g CH_4O Methyläther, den man in einem Fraktionierkolben bei —70 bis —80° verdichtet (App. im Original abgebildet). In das Kondensat trägt man bei —60° 4 g staubfeines *Triphenylhydrazin* ein, das man durch beständiges Rühren unter Durchleiten eines N-Stromes in Lsg. bringt. Alsdann trägt man 40 g PbO_2[1]) ein und rührt noch ca. 3 Stdn. bei —55 bis —60° im N-Strom, läßt $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. absitzen, filtriert unter Luftabschluß u. verdunstet den Methyläther bei —60 bis —70° im Vakuum. Beim Eindampfen erhält man *Hexaphenyltetrazan*, $(C_{18}H_{15}N_2)_2$, krystallinische, nahezu farblose Krusten, die bei —80° und Ausschluß von Feuchtigkeit mehrere Tage aufbewahrt werden können; nimmt beim Erwärmen auf Zimmertemp. zuerst grünliche Färbung an, die bei —80° wieder verblaßt, geht in 24 Stdn. in ein braunes, völlig zers., in Solvenzien l. Pulver über; löst sich wenig in gekühltem Ä. und Gasolin, kaum in A., leichter in Toluol und Chlf., in allen Solvenzien sehr langsam mit intensiv blauer Farbe infolge B. des *Triphenylhydrazyls.* Füllt man bei durch Ä.-CO_2-Kältemischung konstant gehaltener Temp. gleich hohe Schichten einer äth. Triphenylhydrazyllsg. in zwei Probiergläser und beleuchtet von unten, so zeigt sich beim Verdünnen der einen Probe mit Ä. (noch deutlicher mit Chlf.) eine starke Zunahme der Bläuung, die auf zunehmende Dissoziation des Hexaphenyltetrazans hinweist. Die blauen Lsgg. werden bei Zimmertemp. zunächst dunkler, dann unter Zers. grün und braun. Aus einer solchen zers. Lsg. lassen sich isolieren: *Diphenylamin, Chinonanildiphenylhydrazon*, $(C_6H_5)_2N \cdot N : C_6H_4 : N \cdot C_6H_5$, dessen *Chlorhydrat* tiefviolette Krystalle aus A. + Ä., F. 145—147°, bildet (vgl. WIELAND, WECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3264; C. **1911**. I. 19) und wenig Triphenylhydrazin. Die Lsgg. des Triphenylhydrazyls sind unempfindlich gegen O_2, aber sehr empfindlich gegen Mineralsäuren u. Essigsäure; die Rk. ist noch nicht genauer untersucht. Auch durch 24 stdg. intensive Sonnenbestrahlung der äth. Lsg. des Triphenylhydrazins entsteht Triphenylhydrazyl, kenntlich an der vorübergehend auftretenden Bläuung, das weiterer Zers. zu Diphenylamin u. Chinonanildiphenylhydrazon (s. o.) anheimfällt; die Geschwindigkeit der Lichtrk. wächst mit der Temp.

Triphenylhydrazyl liefert mit Hydrochinon quantitativ Chinon und Triphenylhydrazin, Krystalle aus Chlf.-A., F. 142°; zwecks Gehaltsbest. der Triphenylhydrazyllsg. kann die Menge des Chinons jodometrisch bestimmt werden. — Beim Einleiten von NO in eine äth. Triphenylhydrazyllsg. bei —80° entsteht *N-Nitrosotriphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2N \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ (vgl. BUSCH, HOBEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2101; C. **1907**. II. 32), goldgelbe Prismen aus Ä. + A., F. 115°, auch direkt aus Triphenylhydrazin in Ä., PbO_2 und NO darstellbar. — Läßt man zu einer w., überschüssigen Lsg. von Triphenylmethyl in Bzl. langsam Triphenylhydrazyllsg. fließen, verschwindet bald die blaue Farbe unter B. einer nicht isolierten Doppelverbindung.

Auf Grund der leichten B. von Triphenylhydrazyl aus Triphenylhydrazin modifiziert der Vf. die von WIELAND und REVERDY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1113; C. **1915**. II. 398) gegebene Interpretation der Zers. des Triphenylhydrazins

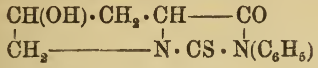
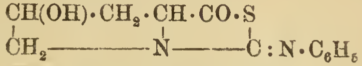
[1]) Aus Bleitetraacetat gewonnen (im Original steht irrtümlich Bleioxyd). Der Ref.

in sd. Xylol dahin, daß das auftretende Chinonanildiphenylhydrazon (s. o.) durch Einw. des Triphenylhydrazyls auf den Rest $C_6H_5 \cdot N<$ (s. Goldschmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 30; vorst. Referat) entsteht. Zum Beweise dieser Auffassung dient die B. des Chinonanildiphenylhydrazons durch gleichzeitige Oxydation von Anilin und Triphenylhydrazin beim Schütteln mit PbO_2 in äth. Essigsäure. — Durch Oxydation von *1-Amino-2,3,5-trimethylbenzol* und Triphenylhydrazin durch PbO_2 in äth. Essigsäure entsteht ein homologer *Farbstoff*, $(C_6H_5)_2N \cdot N : C_6H_4 : N^{(1)} \cdot C_6H_2(CH_3)_3^{(2,3,5)}$, dessen *Hydrochlorid*, $C_{27}H_{26}N_3Cl$, spießige Krystalle von blauviolettem Metallglanz aus A. + Ä., F. 152—153°, bildet, und ein verwaschenes Absorptionsband bei 475—525 $\mu\mu$ zeigt; es liefert bei der Reduktion durch $SnCl_2$ in salzsaurer Lsg. Diphenylamin und [*Amino-4-phenyl*]-*cumylamin*, $C_{15}H_{18}N_2$ (im Original wohl irrtümlich C_{18}) = $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, Nadeln aus Lg., F. 86—87°.

Triphenylhydrazin geht in äth. Lsg. durch HCl bei —20° in *N-Phenylbenzidin* über (vgl. Busch, Hobein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2101; C. **1907**. II. 32), farblose, blätterige Krystalle aus wenig sd. A.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ oder Bromwasser grünblau und dann braunrot gefärbt; wird in äth. Lsg. durch $^1/_2$-stdg. Schütteln mit PbO_2 in *N-Phenyldiphenochinondiimid*, $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 \cdot C_6H_4 : NH$, übergeführt. Dieses bildet gelbrote Nadeln aus A., F. 180 bis 181°, ll. in Ä. und Chlf., wl. in A., gibt mit konz. H_2SO_4 eine rotviolette Lsg., die beim Eingießen in W. langsam farblos wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 44 bis 62. 17/1. 1920. [17/11. 1919.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) Ilberg.

Hermann Leuchs und **Karl Bormann**, *Darstellung der drei mit dem natürlichen Oxyprolin stereoisomeren Formen.* (*Über Pyrrolidinabkömmlinge. V.*) (4. Mitt. vgl. Leuchs, Brewster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 986; C. **1913**. I. 1979.) Die Stereoisomeren des natürlichen l-Oxyprolins (a) wurden in der gleichen Weise wie dieses durch Erhitzen der Phenylisocyanatverbb. mit wss. Ammoniak gewonnen. Der früher für das synthetische l-Oxyprolin (a) gefundene Drehungswert $[\alpha]_D^{20}$ = —75,6 bis —76,3° konnte durch neue Verss. bestätigt werden. d-Oxyprolin (a) unterscheidet sich von dem Antipoden durch den Geschmack, der kaum süß, sondern fade ist. Ebenso ist der Geschmack des l-Oxyprolins (b) süßsauer, der seines Antipoden nur fade. Bei dem Vers., das natürliche Oxyprolin zu racemisieren, wurden früher Prodd. mit einer Drehung von ca. —9,8 bis —8,6° erhalten (Leuchs, Felser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1731; C. **1908**. II. 40). Wählt man nun für das natürliche Oxyprolin (a) wegen seiner hohen Linksdrehung die Konfiguration $l_{(\alpha)}$—$l_{(\gamma)}$ u. nimmt man an, daß die Umlagerung nur am α C-Atom, und zwar zu 50% stattfindet, so muß das Racemisierungsprod. ein Gemisch gleicher Moleküle $l_{(\alpha)}$—$l_{(\gamma)}$ und $d_{(\alpha)}$—$l_{(\gamma)}$ sein. Unter der Voraussetzung, daß das α-Atom größeren Einfluß auf die Drehung hat als das γ-Atom, muß die $d_{(\alpha)}$—$l_{(\gamma)}$-Form die rechtsdrehende b-Form sein. Das Mittel aus den Drehungen des l-Oxyprolins (a) und des d-Oxyprolins (b) ist nun mit —8,6° in guter Übereinstimmung mit den Zahlen für das Racemisierungsgemisch. Das künstliche Gemisch der beiden Säuren gibt ferner wie das Racemisierungsprod. und anders als die einzelnen Komponenten ein zwl. Cu-Salz, $(C_5H_8O_3N)_2Cu + 4H_2O$, mit identischen Eigenschaften, das wieder eine Säure der Drehung —8,6° lieferte. Bei der Unters. von Eiweißspaltungen wird daher auf die Anwesenheit von $d_{(\alpha)}$—$l_{(\gamma)}$-Oxyprolin [d-Oxyprolin (b)] zu achten sein. Bei dem Vers., natürliches Oxyprolin mit niedriger Drehung über das Cu-Salz zu reinigen, wird wahrscheinlich das beschriebene halbracemische Salz erhalten werden. Eine ähnliche Racemisierung des α-C-Atoms tritt offenbar auch bei der Überführung in das Dimethylbetain ein. Ob die beiden von Küng (Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 217; C. **1913**. II. 444) dargestellten, mit dem *Betonicin* u. *Turicin* identischen isomeren *Oxyprolindimethylbetaine* ursprünglich in der Pflanze vorhanden gewesen sind, oder das zweite erst im Laufe der Isolierung entstanden ist, wäre noch zu untersuchen.

Die Vff. haben noch die Verbb. von d,l-Oxyprolin (a) und (b) mit Phenylsenföl dargestellt, die sehr leicht in nach I. oder II. konstituierte Anhydride übergehen und daher für Alkaloidspaltungen nicht geeignet sind.

I.  II. 

Experimenteller Teil. Das schwerer l. Cu-Salz des Oxyprolins (a) wurde durch Auskochen mit W., das leichter l. b-Salz durch Erwärmen mit W. auf 60 bis 80° gereinigt, wobei das a-Salz noch nicht in die auch in der Hitze wl. wasserfreie Form übergeht. Die Lsg. der Salze in der berechneten Menge HBr wurde entkupfert, im Vakuum, schließlich nach Neutralisieren mit NH_3, stark eingedampft, und die freien Oxyproline durch A. ausgefällt. Bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat muß man auch den gelösten Diphenylharnstoff durch Ausäthern entfernen u. die Ureidosäuren trocken mit Chlf. ausziehen, um etwa entstandene Hydantoine zu lösen. — *l-γ-Oxyprolin (a).* F. ca. 274°. $[\alpha]_D^{26}$ = —74,6° (p = 8,93); —75,7° (p = 10,34); —75,7° (p = 9,323). — *d-Phenylisocyanatoxyprolin (a).* F. 175°. $[\alpha]_D^{27}$ des NH_4-Salzes = +37°/d. — *d-γ-Oxyprolin (a).* Derbe Krystalle aus W., F. ca. 274°. $[\alpha]_D^{21}$ = +75,2° (p = 8,7). — *Hydantoin aus d-Phenylisocanatoxyprolin* (a), $C_{12}H_{12}O_3N_2$. Aus der Phenylisocyanatverb. durch 5-n. HCl. Nadeln aus W. mit $2H_2O$. Schm. wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 130—131°. $[\alpha]_D^{25}$ = +49,2° (in W.; p = 0,843). — *l-γ-Oxyprolin (b).* Wasserhaltige Nadeln aus W., wasserfrei aus W. + A., F. 238—241° unter Aufschäumen und Zers.; l. in ca. 4 Tln. W. von 0°, ll. in h. W., swl. in CH_3OH, sonst kaum lösl. $[\alpha]_D^{18}$ = —58,1° (in W.; p = 5,162). — *d-γ-Oxyprolin (b).* F. 237—241°. $[\alpha]_D^{18}$ = +58,6° (in W.; p = 5,079). Eigenschaften gleich denen der l-Säure. — *d,l-Phenylsenföl-γ-oxyprolin (a)*, $C_{12}H_{14}O_3N_2S$. Man schüttelt 1 g Oxyprolin (a) in 7,9 ccm n. Lauge 1 Stde. mit 1,2 g Phenylsenföl, äthert aus und versetzt mit 7,5 ccm n. HCl. Warzenförmige Krystalle. Schm. bei mäßig raschem Erhitzen bei 147—149°; zll. in A. u. Aceton, unl. in Ä., Chlf. und Bzl., ll. in Bicarbonatlsg. Liefert beim Eindampfen mit 12-n. HCl, jedoch auch schon beim Trocknen bei 65° oder beim Umlösen aus h. W. das *Lacton oder Hydantoin* $C_{12}H_{12}O_2N_2S$. Nadeln, F. 145—148°. L. in ca. 39 Tln. h. W.; ll. in A., Aceton, Chlf. und Eg., schwerer in Ä.; unl. in Bicarbonat u. Soda. — *d,l-Phenylsenföl-γ-oxyprolin (b)*, $C_{12}H_{14}O_3N_2S$. Verliert bei 105° noch kein W., F. 155—156°; l. in 26 Tln. h. W. unter teilweisem Übergang in das Anhydrid; ll. in Aceton, zll. in A., unl. in Ä., Chlf. u. Bzl.; ll. in Bicarbonat. Das wie oben erhaltene *Lacton oder Hydantoin* $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ bildet Nadeln aus W., F. 146—148°; l. in 24 Tln. h. W., ll. in A., Aceton, Chlf., Eg. und h. Bzl., schwerer in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2036—97. 8/11. [16/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

Burckhardt Helferich und **Malte von Kühlewein**, *Synthese einiger Puringlucoside.* Im Anschluß an eine Arbeit von E. FISCHER u. HELFERICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 210; C. **1914**. I. 769) wurden Theophyllin-d-galaktosid, Theobromin-d-galaktosid und Theophyllin-l-arabinosid dargestellt. — *Tetraacetyltheophyllin-d-galaktosid*, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$. Durch kurzes Kochen von Acetobromgalaktose mit bei 120° getrocknetem Theophyllinsilber in wasserfreiem Xylol und Fällen des Filtrats mit PAe. Krystalle aus A., F. 135—137° (korr.) nach Sintern von 131° an. In A., Eg. u. W. in der Kälte zwl., wl. in Ä., swl. in PAe., sonst ll. $[\alpha]_D^{20}$ = —13,97° (0,2063 g in 6,1306 g Toluollsg.). Reduziert h. FEHLINGsche Lsg. nicht. Wird durch Kochen mit 10%ig. HCl ziemlich rasch gespalten. — *Theophyllin-d-galaktosid*, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_{11}O_5$. Aus der Acetylverb. durch Aufbewahren mit methylalkoh. NH_3 bei 0° u. Eindampfen bei 30°. Nadeln aus A.; krystallisiert aus W. mit wechselnden Mengen W. Schm. bei 251° (korr.) unter Zers. nach Sintern von 248° an. $[\alpha]_D^{20}$ = +23,45° (0,1023 g in 2,5634 g wss. Lsg.). Redu-

ziert h. FEHLINGsche Lsg. nicht. Wird durch h. HCl ziemlich rasch gespalten. — *Tetraacetyltheobromin-d galaktosid*, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$. Durch Kochen von Theobrominsilber mit Acetobromgalaktose und trockenem Toluol unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Krystalle aus Aceton + Ä., F. 208° unter Braunfärbung, nach Sintern von 205° an. Ll. in Acetylentetrachlorid, zll. in Essigester, l. in A., Aceton, Bzl., Toluol, swl. in k. W. $[\alpha]_D^{17} = +9,76°$ (0,0961 g in 11,2504 g Chlf.-Lsg.). Reduziert h. FEHLINGsche Lsg. — *Theobromin-d-galaktosid*, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_{11}O_5$. Aus der Acetylverbb. durch Aufbewahren mit methylalkoh. NH_3 bei 0° und Eindampfen bei 20°. Nadeln mit 2 H_2O aus W. + Aceton. Bräunt sich im wasserhaltigen und wasserfreien Zustand bei 150° und verkohlt bei höherer Temp., ohne zu schm. Zll. in W. unter Abscheidung von Theobromin, mäßig l. in h. A., sonst wl. Eine Lsg. von 0,0244 g in 1,5 ccm W. drehte sofort nach der Auflösung im 0,5 dm-Rohr 0,13° nach links. Reduziert h. FEHLINGsche Lsg. — *Triacetyltheophyllin-l-arabinosid*, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_5H_6O_4(CO \cdot CH_3)_3$. Beim Kochen von Triacetylbromarabinose mit trockenem Theophyllinsilber in Xylol. Plättchen aus CH_3OH. Schm. nach Sintern bei 214—216°. Swl. in W. u. Ä., zwl. in A., Essigester, Bzl., leichter in Aceton, ll. in Chlf. $[\alpha]_D^{28}$ in Acetylentetrachlorid = +43,34° (0,2013 g in 3,4544 g Lsg.). — *Theophyllin-l-arabinosid*, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_5H_9O_4$. Aus der Acetylverb. durch Aufbewahren mit methylalkoh. NH_3 bei 0° u. Einengen bei 30—35°. Nadeln. Färbt sich von 245° an dunkel, schm. bei 276—277° zu einer braunen Fl. Mäßig ll. in W., zwl. in CH_3OH, A., Aceton, sonst swl. $[\alpha]_D^{18} = +33,66°$ (0,0483 g in 2,0704 g wss. Lsg.). Wird durch verd. HCl ziemlich rasch gespalten. Reduziert h. FEHLINGsche Lsg. nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 17—22. 17/1. 1920. [25/11. 1919.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

E. Herzfeld und **R. Klinger**, *Zur Chemie des Blutfarbstoffs.* Da man den Blutfarbstoff aus Hämoglobin unter Bedingungen eiweißfrei erhalten kann, bei denen hydrolytische Vorgänge ausgeschlossen sind, so kann er im Hämoglobin nicht als chemische Verb. im engeren Sinne des Wortes vorkommen, sondern nur locker auf Grund von Nebenaffinitäten festgehalten, also adsorbiert sein. Bei der Loslösung durch Essigsäure (Gewinnung von „essigsaurem Hämatin") dient diese nur als „Lösungsvermittler" für den Ä. im Sinne einer von den Vff. aufgestellten Lösungstheorie. Für absol. A., der an sich den Farbstoff nicht löst, können als solche Vermittler $CaCl_2$, Harnstoff, am besten aber $NaHCO_3$ dienen. Dabei wurde aus allen bisher als chemische Umwandlungen und Derivate des Blutfarbstoffs angesehenen Verbb., *Oxyhämoglobin*, *Kohlenoxydhämoglobin*, *Hämatin*, *Hämin* usw., stets ein verhältnismäßig beständiges Prod. erhalten, das als der eigentliche Blutfarbstoff „*Hämochrom*" benannt wird. In gereinigtem Zustande ist es in W. nur kolloid verteilbar, nicht molekular l., läßt sich hingegen mit Hilfe von Na_2CO_3 in A. in eine schön rote, molekular disperse Lsg. bringen. In dieser zeigt der Farbstoff ein charakteristisches, dem des reduzierten Hämoglobins nahestehendes Spektrum, in anderen Lösungsmitteln (Pyridin, Glycerin usw.) wieder andere Spektren und in der kolloiden wss. Lsg. ein mehr dem des Methämoglobins entsprechendes. Sein spektroskopisches Verhalten wird also von dem jeweiligen Lösungsmittel bestimmt, d. h. von den Molekelverbb., die er eingeht.

Hämoglobin ist ein an die Abbauprodd. von Eiweißoberflächen (Globin) adsorbiertes Hämochrom, das mit dem Rest seiner Nebenaffinitäten noch geeignete, selbst mit Nebenaffinitäten versehene Gase zu binden vermag und dadurch die spektroskopisch in bekannter Art charakterisierten Verbb. Oxy-, Kohlenoxyd- usw. -hämoglobin bildet. Wird eine Hämoglobinlsg. mit $K_3Fe(CN)_6$ versetzt, so kommt die als „Methämoglobin" bekannte Umwandlung zustande, die ebenfalls keiner tiefergreifenden Veränderung, besonders keiner Oxydation entspricht, sondern auch

nur eine Art Molekelverb. sein dürfte. Über die chemische Auffassung der anderen als Methämoglobin bezeichneten Derivate läßt sich zurzeit noch keine Entscheidung treffen. — Auch die als (Säure- oder Alkali-) Hämatin, Hämin usw. bekannten Abkömmlinge des Farbstoffs sind lediglich durch Anlagerung von Säure- oder Alkalimolekeln an ihn entstandene Molekelverbb. (Biochem. Ztschr. **100**. 64—80. 18/12. [27/8.] 1919. Zürich, Med. Klin., Chem. Lab.; Hygieneinst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

A. Laveran, *Nekrologische Mitteilung über R. Lépine.* Kurze Schilderung des Lebensganges und der hauptsächlichen Arbeiten des auf physiologischem Gebiete sehr tätigen Klinikers, geboren 1840, gestorben 1919. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1065—67. 8/12. 1919.) SPIEGEL.

Etienne Leblond, *Der Solzustand in seinen Beziehungen zur funktionellen Tätigkeit des Protoplasmas.* Bei Pflanzenzellen zeigt sich im allgemeinen die Umwandlung des Protoplasmas in ein Sol erst in dem Augenblicke, wo die Zelle aus dem Ruhezustande in eine Periode funktioneller Tätigkeit (Wachstum, Teilung, Vermehrung) übergeht. Dieser Zustand ist mit einem besonderen Quellungszustand verbunden, der auf einem Zudrang von Ionen zu dem Zellinnern beruht, einem Vorgange, der nach den Unterss. von MAYER u. SCHOEFFER auch zur Umwandlung einer im Gelzustande befindlichen kolloiden M. in ein Sol führt. (C. r. soc. de biologie **82**. 1220—22. 29/11.* 1919.) SPIEGEL.

1. Pflanzenchemie.

Oscar von Friedrichs, *Untersuchungen über fette Coniferenöle. 1. Untersuchungen von Kiefernsamenöl.* Geleitet von dem Gedanken, daß fette Coniferenöle in der Pharmazie, möglicherweise als Fälschungsmittel, Verwendung finden könnten, hat Vf. die Eigenschaften solcher Öle, zunächst des Öles von Pinus silvestris L. genau ermittelt. Dieses Öl ist hellgelb, dünnflüssig, fast geruchlos mit anfangs mildem, hinterher kratzendem Geschmack. $D._{15}^{15}$ 0,9307, E. —30°, Brechungsindex 1,4799 (bei 18°) Opt.-inakt. SZ. 0,92, VZ. 190,7. Es besteht im wesentlichen aus Glyceriden der Palmitin-, Stearin-, Linol- und Linolensäure. Wenig Buttersäure. Die unverseifbaren Bestandteile (1,29%) enthalten ein Phytosterin vom F. 135° (Acetat davon F. 126°), das vermutlich mit dem Sitosterin, $C_{27}H_{46}O + H_2O$, identisch ist. (Svensk Farm. Tidskr. **1919**. Nr. 25, 26. 10 Seiten. 13/1. Stockholm. Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

Johann Hansen, *Das Solanin und sein Vorkommen in Kartoffeln und Kartoffelschalen mit besonderer Berücksichtigung der Vergiftungsfrage.* Der Solaningehalt der Kartoffeln kann keine Vergiftungen veranlassen; die durch Kartoffelgenuß entstehenden Vergiftungen sind wohl immer auf Bakterientoxine zurückzuführen. Anstatt giftig zu wirken, wird der Solaningehalt des Kartoffel, sowie der anderen Gemüse vielmehr, ganz analog dem Verhalten von saponinhaltiger Kost, für den Organismus nützlich sein, indem er anregend auf die Peristaltik, sowie die Darmsekretion wirkt. Ebenso verlangt unser Geschmack eine gewisse Solaninmenge als Gewürz. Der Solaningehalt der Kartoffel ist somit als Genuß- u. Nahrungsmittelsolanin aufzufassen.

Die Schärfe der Thymol-, Furfurolschwefelsäure-, KILIANIschen, der MISSAGHIschen, der Selenschwefelsäurerk. und der Rk. mit konz. H_2SO_4 wurden miteinander verglichen. Die schärfsten Rkk. geben die Thymol- und die Selenschwefelsäure, wenn in diesen der beim Verdunsten entstandene Rückstand gel. wird (0,03 mg Solanin deutlich, 0,015 mg Solanin eben noch erkennbar). Für *Nachweis des Solanins* in Lsg. sind die Thymol- und Furfurolschwefelsäure, das KILIANIsche Reagens, sowie die konz. H_2SO_4 gleich brauchbar.

Die Solaninhämolyse wird durch einen geringen Säureüberschuß gehemmt; durch einen kleinen Alkaliüberschuß wird eine Verstärkung der hämolytischen Wrkg. bedingt. Im Magendarmkanal findet eine hydrolytische Spaltung des Solanins statt. Das fast unl. Solanin wird kaum resorbiert. Durch diesen Umstand erklärt sich die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Tierarten gegen die Giftwrkg. des Solanins. Bei den pflanzenfressenden Tieren kann wahrscheinlich eine Gewöhnung an sonst toxisch wirkende Dosen von Solanin eintreten, weil der Darm dieser Tiere allmählich die Fähigkeit erwirbt, Solanin durch seine Darmenzyme schneller abzubauen, als es resorbiert wird.

Durch die biologische Wertbest. der Hämolyse fand sich in getrockneten 4—7 cm langen Keimen durchschnittlich 1,44%, in frischen 0,29% Solanin. Die getrockneten Schalen frischer Kartoffeln, die wie im Hausstand üblich geschält wurden, enthielten im Mittel (4 Untersuchungen) 0,115% Solanin, entsprechend 0,023% der frischen Schalen, die abgezogenen Schalen von gekochten Kartoffeln enthalten getrocknet 0,16?%, die frischen abgezogenen Schalen gekochter Kartoffeln demnach 0,035% Solanin. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 385—437. 3/12. 1919.) ARON.

R. Lucks, *Über die Zusammensetzung, insbesondere über den Stärkegehalt einiger Reisigarten.* Vf. untersuchte junge Triebe von Pappel, Birke, Ahorn, Apfel, Birne, Linde, Ulme und Weinrebe auf den Nährstoffgehalt, insbesondere auch auf den Stärkegehalt (vgl. O. WISSEL, Landw. Jahrbb. **53**. 617; C. **1920**. II. 29). Engere Beziehungen zwischen Stärkegehalt u. dem Grad der Verholzung, bezw. dem Gehalt an Rohfaser konnten nicht nachgewiesen werden. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die stärkeärmsten Reisigarten auch die relativ geringste Verholzung aufweisen u. umgekehrt. Bezüglich des Nährwerts behauptet Vf. auf Grund seiner Unterss., daß der Gehalt der Reisigarten an Stärke und Fett häufig überschätzt wird; desgleichen wird die Verwertoarkeit der Rohfaser zu günstig beurteilt. (Landw. Jahrbb. **53**. 585—616. Juli 1919. Danzig, Landw. Vers.-Stat.) VOLHARD.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Wolfgang Ostwald, *Physikalisch-chemische Bemerkungen zu Neubergs Gärungstheorie.* Vf. verweist darauf, daß die starke B. von Acetaldehyd bei der NEUBERGschen „Abfangmethode" für sich vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes das Auftreten dieser Verb. als notwendigen Zwischenproduktes bei der n. Gärung nicht beweist, daß dieser Beweisgrund nicht stärker sei, als andere von NEUBERG angeführte. Er begründet ferner einen Vorschlag, beim weiteren Studium der Gärungsvorgänge physikalische Abfangmethoden durch Anwendung spezifisch adsorbierender Mittel zu benutzen. Schließlich verweist er auf die Analogie der von NEUBERG gefundenen Begünstigung der n. Gärung durch Zusatz von Aldehyden bei Unwirksamkeit verwandter Ketone mit dem von KATZ festgestellten Einfluß auf das Altbackenwerden des Brotes. Es scheint danach die Erklärung plausibel, daß die Aldehyde, wie Stärke, so auch gel. Zucker im Sinne einer stärkeren Hydratation beeinflussen. Ein ausgesprochen aktivierender Einfluß einer stärkeren Hydratation des Substrates ist schon bei einer Reihe von Fermentrkk. bekannt geworden. (Biochem. Ztschr. **100**. 279—88. 18/12. [5/10.] 1919.) SPIEGEL.

Carl Neuberg, *Die physikalisch-chemische Betrachtung der Gärungsvorgänge. Zugleich Äußeruugen zu Wo. Ostwalds Bemerkungen über die Neubergsche Gärungstheorie.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **100**. 279; vorst. Ref) Vf. legt mit guten Gründen dar, daß vorläufig chemische Feststellungen mehr zur Ergründung der Gärungsvorgänge beitragen dürften, als physikalisch chemische Betrachtungen. Die OSTWALDschen Bemerkungen werden einzeln erörtert, und es wird dabei bezgl. der Rolle des Acetaldehyds darauf hingewiesen, daß dieser nach der Theorie des Vfs.

bei seiner „Abfangmethode" gar nicht in größerer, sondern im Gegenteil in geringerer Menge entsteht als bei der n. Gärung, wo er durch die Reduktion zu A. beseitigt wird. Adsorptionserscheinungen spielen bei der Abfangmethode keine ersichtliche Rolle; die von OSTWALD erwartete besonders günstige Rolle des suspendierten $CaSO_3$ besteht nicht; vielmehr wirken im heterogenen System die unl. Sulfite bei weitem nicht so gut, wie im homogenen System das gel. Na_2SO_3. Auch bzgl. der begünstigenden Wrkg. der Aldehyde werden Gründe angeführt, die eine chemische Einw. wahrscheinlicher machen als eine Hydratation des Zuckers. Demnächst zu veröffentlichende Verss. von Vf. und M. EHRLICH haben gezeigt, daß Stimulationswrkg. allen Verbb. zukommt, die phytochemisch hydrierbar sind, auch solchen, die keine ausgesprochene Wirkung auf die Solvatation ausüben dürften. (Biochem. Ztschr. **100**. 289—303. 18/12. 1919.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und **Julius Hirsch**, *Die dritte Vergärungsform des Zuckers.* Die von den Vff. früher (Biochem. Ztschr. **96**. 175; C. **1919**. III. 683) gegebene Erklärung für die Einw. von alkal. Salzen außer Sulfiten konnte durch neue Gärungsverss. in Ggw. von K_2CO_3, K_2HPO_4, Na_3PO_4, Na_2HPO_4 u. Gemischen von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4, ferner von MgO und $Zn(OH)_2$ bestätigt werden. In allen Fällen fand sich die Umsetzung entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_6H_{12}O_6 + H_2O = CH_3\cdot CO_2H + C_2H_5OH + 2\,CO_2 + 2\,C_3H_8O_3,$$

indem Essigsäure und Glycerin im Verhältnis von 1 : 2 Mol. entstanden. Alle benutzten Zusätze sind ohne Einwirkung auf die Invertase der Hefe, so daß die Verss. unter Verwendung von Rohrzucker ausgeführt werden konnten. Mit den hier benutzten Zusätzen konnte die Zerlegung des Zuckers nach dieser dritten Form bis zu etwa 27% der Gesamtzersetzung erreicht werden, während mit $NaHCO_3$ der Anteil neuerdings auf 35,4% gesteigert wurde. $Al(OH)_3$ und kolloidales Eisenhydroxyd bewirken keine merkliche Änderung des n. Gärverlaufes. — Schließlich wird eine Übersicht über Zusammenhang und Bedeutung der verschiedenen Vergärungsformen des Zuckers (vgl. NEUBERG, Chem.-Ztg. **44**. 9. 18; C. **1920**. I. 268) gegeben. (Biochem. Ztschr. **100**. 304—22. 18/12. 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

Hugo Haehn, *Melaninbildung im autolysierenden Kartoffelpreßsaft.* Das aus Tyrosin durch die Tyrosinase gebildete Melanin gibt den Preßsäften je nach der Sorte eine mehr oder weniger starke Dunkelfärbung; einen genauen Ausdruck dafür findet Vf. in der *Melaninzahl*, die angibt, wieviel ccm einer $^2/_{1000}$-n. Lösung von $KMnO_4$ nötig sind, um 1 ccm des bei schwach essigsaurer Rk. aufgekochten und filtrierten Preßsaftes zu entfärben. Während der Lagerung des Preßsaftes bei 37° tritt Abbau der Proteine unter Anreicherung der Aminosäuren ein, wobei die Tyrosinase infolge der Zunahme von Tyrosin neues Melanin bildet. Es wird daher nach der Autolyse eine größere Melaninzahl erhalten. Die Differenz beider Melaninzahlen eines Saftes — vor und nach der Autolyse — wird als sein *autolytischer Wert* bezeichnet und ist für die verschiedenen Kartoffelsorten charakteristisch. Bei halbjähriger Lagerung der Knollen verändert sich der autolytische Wert durch die Zunahme von Aminosäuren und Abnahme der Tyrosinase. Die Melaninbildung wird in schwach alkal. gemachten Säften bei der Warmlagerung deutlich vergrößert. (Biochem. Ztschr. **100**. 114—29. 18/12. [6/9.] 1919. Inst. f. Gärungsgewerbe, Rohstoffabt.) SPIEGEL.

Hans Euler und **Olof Svanberg**, *Zur Kenntnis der Pektasewirkung.* Verss. über die Koagulation von Säften verschiedener Arten von *Ribes* (nigrum, rubrum und grossularia) zeigten, daß damit eine Aciditätsänderung nicht notwendig verbunden und daß die Pektase der einzelnen Art nicht im Verhältnis zu einer anderen spezifisch ist. Die natürliche Acidität der Säfte reifer Beeren (elektrometrisch gemessen) wurde zu $p_H = 2{,}8—2{,}96$ gefunden, das Optimum für die

enzymatische Koagulation bei $p_H = 4,3$. (Biochem. Ztschr. **100**. 271—78. 18/12. [24/10.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) SPIEGEL.

Otto Warburg, *Über die Geschwindigkeit der photochemischen Kohlensäurezersetzung in lebenden Zellen.* Die Unterss. wurden an einer kleinen, isoliert wachsenden Grünalge, ähnlich der in der Literatur beschriebenen „Chlorella" ausgeführt unter Anwendung von Meßmethoden, die durch Umbildung des HALDANE-BARCROFTschen Verf. der Blutgasanalyse entstanden (Über diese Methoden und die zugehörigen App. vgl. Original). — Einfluß der CO_2-Konzentration zeigt sich bei niedrigen Konzz. in nahezu proportionalem Ansteigen der Assimilationsgeschwindigkeit; bei höheren, etwa von 2×10^{-3} Molen pro Liter an, entspricht einem bestimmten Zuwachs der Konz. ein stetig kleiner werdender Zuwachs der Assimilationsgeschwindigkeit, die schließlich von jener unabhängig wird. Es wird angenommen, daß sie auch bei den niedrigsten CO_2-Konzz. nicht durch die Diffusion, sondern durch eine chemische Rk. bestimmt wird. — Einfluß der Beleuchtungsstärke macht sich ebenfalls nur bei niedrigen Beleuchtungsstärken in proportionalem Anwachsen der Assimilationsgeschwindigkeit, bei höheren in immer kleiner werdendem Zuwachs dieser geltend, entsprechend dem von WILLSTÄTTER bei gelben Blättern gefundenen Verhalten. Die „Konz. der Lichtenergie" wirkt also wie die Konz. eines chemischen Stoffes; diese Übereinstimmung legt die Vermutung nahe, daß jeder Beleuchtungsstärke eine bestimmte Konz. an photochemischem Primärprod. entspricht, das nach Maßgabe seiner Konz. in einer chemischen Rk. wirksam würde.

Einfluß der Temperatur äußert sich bei hohen CO_2-Konzz. und Beleuchtungsstärken im Sinken des Temp.-Koeffizienten von 4,3 auf 1,6 zwischen 5 und 32°, während er sich bei niedrigen Beleuchtungsstärken, wie schon BLACKMAN fand, dem Werte 1 nähert, bei niedriger CO_2-Konz. dagegen ebenso hoch ist wie bei hoher. — Einfluß intermittierender Beleuchtung. Bei niedriger Intensität der Strahlung zersetzte eine bestimmte Energiemenge ebensoviel CO_2, wenn sie intermittierend, als wenn sie kontinuierlich auffiel, bei hoher Intensität dagegen im ersten Falle mehr, in um so höherem Grade, je schneller der Wechsel von Hell- und Dunkelperioden erfolgte. — Einfluß permeierender Substanzen. Durch *Narkotica* der verschiedensten Klassen ließ sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von CLAUDE BERNARD und von BLACKMAN auch bei der untersuchten Alge die Assimilation reversibel hemmen, die Atmung recht erheblich beschleunigen; abgesehen von den leichtflüchtigen, bei höheren Konzz. cytolytisch wirkenden narkotischen Mitteln, konnte auch eine reversible Hemmung der Atmung erreicht werden. Die Konzz. für eben nachweisbare Assimilationshemmung und eben nachweisbare Atmungsbeschleunigung lagen nahezu beisammen und etwa 20 mal so niedrig, wie die atmungshemmende. Hemmung der Assimilation tritt schon bei Konzz. ein, die noch keine Wirkung auf die Gehirnganglien des Kaltblüters erkennen lassen. Die Wrkg. von Phenylurethan hierin bei mittleren Konzz. war sowohl bei hoher als auch bei niedriger Beleuchtungsintensität vorhanden, im zweiten Falle etwas stärker. — *Blausäure* hemmte in Konzz. von ca. 10^{-4} bis 10^{-5} Molen pro Liter die Assimilation, aber nicht die Oxydationen, die vielmehr beschleunigt waren, und es auch noch in $^1/_{100}$-n. HCN blieben. Eine HCN-Konz., die die Assimilation bei hohen Beleuchtungsstärken um 50% hemmte, war bei niedrigen fast wirkungslos. (Biochem. Ztschr. **100**. 230—70. 18/12. [16/10.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biologie.) SPIEGEL.

Gottlieb Salus, *Oligodynamische Metallwirkungen.* Es wird über Verss. berichtet, aus denen hervorgeht, daß die oligodynamischen Erscheinungen auf physikalisch-chemischen Vorgängen beruhen. Rein physikalische Kräfte kommen nicht in Frage, denn weder durch Luft, noch durch Glas erfolgt eine Leitung. Für das

Zustandekommen der Oligodynamie ist ein Lösungs- oder Verteilungsmittel unbedingt nötig, als welches meistens W. dient. Im fl. Agar ist die Verteilung nahezu gleich wie im W. Da der Agar rasch erstarrt, ist hier die Diffusion zeitlich eng begrenzt und trifft nur einen kleinen Teil der Platte. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1220—23. 18/12. 1919. Prag, Hyg. Inst. d. deutsch. Univ.) BORINSKI.

J. Giaja, *Der anfängliche Verlauf der alkoholischen Gärung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 804; C. **1919**. III. 685.) ABDERHALDEN (Fermentforschung **1**. 155. 229; C. **1915**. I. 930. II. 356) hat eine wesentlich längere Zeit für Erreichung des Gärmaximums gefunden, als Vf. Dies erklärt sich daraus, daß bei der ABDERHALDENschen Anordnung das auf der Wage befindliche Gärgefäß das entbundene CO_2 nicht sofort verliert, sondern zum erheblichen Teile infolge Übersättigung zurückhält. — Es werden noch die neueren Ansichten von RUBNER u. EULER angeführt, die wie Vf. von der Tatsache ausgehen, daß durch die Existenz der Zymase allein die Gärungsvorgänge nicht vollständig erklärt werden. (C. r. soc. de biologie **82**. 1225—27. 29/11.* 1919.) SPIEGEL.

H. Braun u. **H. Schaeffer**, *Zur Biologie der Fleckfieberproteusbacillen. Ein Beitrag zur Frage der Wirkungsweise der Desinfektionsmittel und des Hungers auf Bakterien.* Eine eingehendere Beschreibung der Verss., über die bereits früher (vgl. Berl. klin. Wchschr. **56**. 409; C. **1919**. III. 60) berichtet wurde. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **89**. 339—62. 12/12. 1919. Frankfurt a. M., Hygienisches Univ.-Inst.) BORINSKI.

Martin Jacoby, *Über den geringen Katalasegehalt der Weil-Felix-(X)-Stämme im Gegensatz zu normalen Proteusstämmen.* 64 normale Proteusstämme zersetzten im Durchschnitt 81,6% H_2O_2, davon nur $5 < 50\%$, 7 X-Stämme im Durchschnitt 31,5%, davon 6 Stämme $< 50\%$, ein als X_2 bezeichneter Stamm 84,4%. (Biochem. Ztschr. **100**. 191—92. 18/12. [22/9.] 1919. Berlin, Krankenhaus Moabit, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über den bakterienfressenden Mikroben.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **81**. 1160; C. **1919**. II. 822.) Vf. führt die Gründe an, die zur Annahme der Existenz des *Bacteriophagum intestinale* führen. Die qualitativen und quantitativen Unterschiede im Verhalten gegen verschiedene Bakterien könnten zu der Meinung führen, daß es sich um mehrere Bakterienarten handele. Doch lassen Zählungen der Keime nach der früher (l. c.) beschriebenen Methode diese verschiedene „Virulenz" als Folge verschiedener Vermehrungsgeschwindigkeit erscheinen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1237—39. 23/11.* 1919.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

C. M. Voormolen, *Die Bedeutung des Kaliums im Organismus.* Zusammenfassende Darst. über die biologische Bedeutung der Radioaktivität des Kaliums mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von ZWAARDEMAKER (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **173**. 28; C. **1919**. I. 562) u. seinen Mitarbeitern. (Naturwissenschaften **7**. 895—900. 21/11. 1919. Delft.) KEMPE.

Bruno Rewald, *Der Cholesteringehalt normaler und pathologischer menschlicher Organe.* Der Gehalt wurde in einer Anzahl von Fällen in Blutserum, Knochenmark, Gehirn, Muskeln, Leber bestimmt. In allen Fällen von Lipämie fand er sich im Blutserum auf das 2- bis 3-fache, in einzelnen Fällen wesentlich stärker vermehrt. Im Knochenmark scheint das Cholesterin mit zunehmendem Alter abzunehmen, während Trockengewicht und Ätherextrakt zunehmen; eine Verarmung bei Coma diabeticum, die vermutet wurde, ließ sich nicht feststellen, ebensowenig in Gehirn, Leber, Niere und Muskel. (Biochem. Ztschr. **99**. 253—60. 27/11. [28/8.] 1919. Berlin, Krankenhaus Moabit, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Henry Drysdale Dakin und **Henry Hallett Dale**, *Chemische Struktur und*

Antigenspezifität. Ein Vergleich der krystallinischen Eieralbumine von Henne und Ente. Die nach dem Verf. von Hopkins gewonnenen krystallinischen Albumine aus Hühnereiern einerseits und Enteneiern andererseits zeigten verschiedenes Verhalten bzgl. anaphylaktischer Wrkg. gegenüber dem Meerschweinchen. Die Spaltung lieferte bei beiden ein ziemlich analoges Bild der vorhandenen Aminosäuren. Dagegen zeigte sich verschiedenes Verhalten gegen racemisierende Einflüsse, das sich besonders in der Leucin-, Asparaginsäure- und Histidinfraktion zu erkennen gab. (Biochemical Journ. **13**. 248—57. Nov. [8/8.] 1919. New York, Herter Lab.; Medic. Research Committee, Dep. of Biochem. and Pharmacol.) Spiegel.

H. Roger und **Lévy-Valensi**, *Vergleichende Untersuchungen über die Eiweißkörper des Blutes und des Auswurfes.* Es sollte festgestellt werden, ob das Eiweiß im Sputum von Tuberkulösen und Pneumonikern mit dem des Blutes identisch ist. Die Gerinnungstemp. des Sputumeiweißes liegt bei 42—43°, die des Bluteiweißes bei 50°. Das Serum von Kaninchen, die mit gereinigtem, sterilisiertem tuberkulösen Sputum vorbehandelt sind, präcipitiert stark das Filtrat von Tuberkelbacillensputum, Serum- und Hühnereiweiß aber nur schlecht. Umgekehrt präcipitiert das Serum eines mit Serum behandelten Kaninchens Serum stark, gibt aber mit Sputumeiweiß nur eine Trübung. Aus diesen Befunden wird geschlossen, daß die Eiweißkörper des Blutes und des Sputums nicht identisch sind. (C. r. soc. de biologie **82** 1132—33. 8/11.* 1919.) Aron.

Th. Bokorny, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Natur der Enzyme.* Die Menge des von einer Reihe von Fermentpräparaten, sowie von einigen Eiweißstoffen mit salpetriger Säure entwickelten N (Alkylamid-N) wurde nach einem besonderen Verdrängungsverf. ermittelt. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte sprechen auch im Verhältnis zum Gesamt-N eher für als gegen die Eiweißnatur der untersuchten „echten" Fermente.

	Alkylamid-N %	Gesamt-N %		Alkylamid-N %	Gesamt-N %
Pepsin	3,16	14,44	Hühnereialbumin	3,281	16,6
Emulsin	4,417	—	Casein	5,93	15,7
Diastase	4,9	15,3	Somatose	6,47	—
Lab	3,05	—	Pepton (Witte)	12,4	—
Takadiastase	3,5	—	Konglutin aus Mandeln	—	18,4
Papayotin	7,66	—			

(Biochem. Ztschr. **100**. 100—13. 18/12. [5/9.] 1919. München.) Spiegel.

Ernst Sieburg und **Gustav Mordhorst**, *Über die Verbreitung von Fermenten im tierischen Organismus, die Gerbsäure und verwandte Stoffe spalten. Tannin* wird nach Einführung durch den Mund auf der Wanderung durch den Körper nur von bestimmten Organen angegriffen. Durch Mundhöhle, Speiseröhre und Magen geht es unverändert. Im Dünndarm geht es einer weitgehenden Zerlegung entgegen, die im Dickdarm endgültig beendet zu werden scheint. Die weitaus größte spaltende Kraft von allen untersuchten Organen zeigte die Leber; wenn ein Teil der Gerbsäure als solche resorbiert werden sollte, würde sie hier gespalten werden, doch kann auch dem Blute auf dem Transport dahin ein gewisser Anteil an der Zerstörung nicht abgesprochen werden. Nierenzellen haben keine Spaltungsfähigkeit. Organe von Meerschweinchen und Fröschen verhalten sich im großen und ganzen, wie die entsprechenden Organe des Menschen.

Etelen, der Triacetyläthylester der Gallussäure, wird im Körper gleichfalls abgebaut und verläßt ihn, wie Tannin, zum Teil als Gallussäure mit dem Harn, während eine Ausscheidung im Kote in irgendwelcher Form nicht nachgewiesen werden konnte. Der Abbau scheint noch viel schneller und leichter vor sich zu

gehen, als beim Tannin. Auch hier erfolgt der Angriff erst im Darm, aber im Gegensatz zu dem Verhalten bei Tannin unter Beteiligung des Pankreas. Die Leber spaltet auch Etelen intensiv; aber auch die Niere zeigt ihm gegenüber erhebliche Spaltungskraft, Blutserum und Placenta dagegen nicht. — *Tannigen*, eine esterartige Verb. von Tannin und Essigsäure, die nach ROST beim Menschen nicht nachweisbar als Gallussäure im Harn, dagegen in Form von dieser und von Gerbsäure im Kot auftritt, ließ, mit keinem der untersuchten Organe innerhalb 1 Stde. Abspaltung von Gallussäure erkennen. (Biochem. Ztschr. **100**. 204—29. 18/12. [1/10.] 1919. Rostock, Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie d. Univ.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

J. Giaja, *Über die aufeinanderfolgende Wirkung der beiden Arten von Emulsinen auf das Amygdalin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 274; C. **1914**. II. 876.) Hindert man die Wrkg. des Mandelemulsins auf Amygdalin durch Erhitzen zu einer Zeit, wo noch ein Teil des Glykosids unangegriffen ist, so wird durch nachträglichen Zusatz des Saftes von Helix pomatia die Zers. vollendet; es entstehen die gleichen Mengen HCN und Glucose, als wenn eins der beiden Fermente für sich die vollständige Zers. bewirkt hätte. Bei umgekehrter Reihenfolge, also bei Zusatz von Mandelemulsin zu der durch Helixsaft teilweise zerlegten, dann erhitzten Amygdalinlsg. erfolgt aber die Zerlegung nicht mehr vollständig, obwohl auch noch eine gewisse Menge HCN und Zucker gebildet wird. Durch Einw. von Helixsaft entstehen also Zwischenprodd., die durch Mandelemulsin nicht mehr angegriffen werden. (C. r. soc. de biologie 82. 1196—98. 22/11.* 1919.) SPIEGEL.

Hermann Ilzhöfer, I. *Über den Einfluß übertriebener Atmung auf den Gaswechsel.* Es sollte festgestellt werden, wie sich der Gaswechsel bei lange fortgesetzter Übertreibung der Atmung gestaltet. Die bei derartigen Verss. schon früher gemachte Beobachtung, daß die Versuchspersonen unangenehme Empfindungen wie Schwindel, Ameisenlaufen in den Extremitäten und am Gesicht, auch klonische Krämpfe in der Hand hatten, konnte bestätigt werden. Diese Erscheinungen äußerten sich bei den verschiedenen Versuchspersonen in verschiedenem Grade. Infolge der übermäßigen Atmung trat eine erhebliche Kohlensäureausspülung aus dem Körper ein. Gegen Ende der angestrengten Atmung hatte die alveolare Kohlensäuretension im Mittel um 56% des Wertes bei normaler Respiration abgenommen. Nach Übergang zur normalen Atmung war die Lungenventilation und der Gaswechsel in den ersten 5 Minuten beträchtlich, in den folgenden noch verschieden lange erheblich vermindert. Ein Teil der neugebildeten CO_2 wurde zur Wiederausgleichung der vorausgegangenen Ausspülung im Körper aufgespeichert. Die am Ende der Verss. erreichte Aufspeicherung war aber in allen Fällen erheblich kleiner wie die vorhergegangene Ausspülung. Die elektrometrische Best. der Blutrk. ergab, daß das am Ende der angestrengten Atmung aus der Cubitalvene entnommene Blut im Vergleich mit dem normalen eine relativ geringe, aber deutliche Zunahme der Alkalinität zeigte. Die daraus abgeleitete Berechnung ergab eine Verschiebung des zwischen Carbonaten und Phosphaten bestehenden Gleichgewichtszustandes. Die in den gleichen Verss. ausgeführte elektrometrische und titrimetrische Best. der Harnacidität zeigte, welche Bedeutung der Nierentätigkeit bei der Verhinderung stärkerer Blutalkalinität zukommt. Denn in relativ kurzer Zeit wurde unter Vermehrung der Harnsekretion der Harn alkalisch. Das aus der Wasserstoffionenkonz. berechnete Verhältnis des primären zum sekundären Phosphat war in ihm unmittelbar nach der angestrengten Atmung im Mittel 1 : 2 gegenüber 42 : 1 bei normaler Atmung, und dasjenige der freien CO_2 zum primären Natriumcarbonat im Mittel 1 : 4 gegenüber 22 : 1. Der Verlust an Alkali, den der Körper durch die Absonderung alkal. Harnes erleidet, erklärt, wieso der Organismus in

der Nachperiode normaler Atmung weniger CO_2 speichert, als er während der übertriebenen Atmung durch Ausspülung verloren hat. (Arch. f. Hyg. **88**. 285—309. [23/6.] 1919. München, Hygien. Inst. d. Univ.) Borinski.

Hermann Ilzhöfer, II. *Über den Gaswechsel nach ermüdender Muskelarbeit bei calorienarmer Ernährung.* Von Jansen (vgl. Dtsch. Archiv f. klin. Med. **124**, Heft 1 u. 2) sind an einer größeren Zahl von Personen Unterss. über die Stickstoffbilanz bei calorienarmer Ernährung ausgeführt worden. An zwei von diesen Versuchspersonen hat Vf. Respirationsverss. angestellt, deren Resultate Jansen wesentliche Anhaltspunkte für die Deutung seiner Verss. boten. Vf. wendet sich dagegen, daß Jansen die Ergebnisse dieser beiden Unterss. auch auf seine anderen Versuchspersonen ausdehnt, und macht Mitteilungen über Einzelheiten der erwähnten Verss., sowie über einen Kontrollvers., der mit den Darlegungen Jansens in mancher Beziehung nicht übereinstimmt. Aus den beiden ersten Verss. geht hervor, daß bei beiden Versuchspersonen der Sauerstoffverbrauch und daher auch der daraus mit Hilfe des respiratorischen Quotienten berechnete Calorienumsatz unterhalb der normalen Werte lag. Dieses Verhalten ist auf die bei beiden Versuchspersonen vorhandene Unterernährung zurückzuführen. Bei Wiederholung des Vers. nach einer anstrengenden Marschleistung wurde eine starke Steigerung der Lungenventilation beobachtet. Nach Ansicht des Vfs. ist sie allein auf den Erregungszustand zurückzuführen, der bei den Versuchspersonen infolge der mangelnden Nahrungszufuhr und vorausgegangenen ungewöhnlichen Erschöpfung durch den Respirationsvers. selbst verursacht war. Aus dem Vers. mit einer dritten Person geht hervor, daß nach gleichen Marschleistungen wie in den früheren, aber bei gerade ausreichender Ernährung die Versuchsperson keine ungewöhnliche Ermüdung und keine abnorme Lungenventilation zeigte. (Arch. f. Hyg. **88**. 332—42. [16/4.] 1919.) Borinski.

Hermann Schrötter, *Notizen zur Deckung des Energie-, bezw. Nahrungsbedarfs bei erhöhter körperlicher Inanspruchnahme, wie im besonderen bei Marscharbeit.* Die Marscharbeit von 5 Manövertagen im Jahre 1911 in der sommerlichen Hitze Dalmatiens wird zu ungefähr 214000 mkg, pro Stunde 22000, pro km 8800 mkg — entsprechend 240 Calorien oder rund 2400 Watt — berechnet, so daß sich der Gesamtaufwand für den Manövertag auf 4300 Calorien stellte. Der Gesamtverbrauch betrug 4600 Calorien oder rund 70 Calorien pro kg Körpergewicht, was einen Mehraufwand von 56—80% des normalen Tagesbedarfs bedeutet. Die Leistungsfähigkeit der menschlichen Maschine wird vor allem durch die Kohlenhydrate gewährleistet; die Bedeutung des Brotes und der Cerealien überhaupt wird hierdurch ins rechte Licht gerückt. Die Deckung des für Mehrleistungen erforderlichen Bedarfes durch Kohlenhydrate ist jedoch schon durch deren Vol. beschränkt, so daß man für die notwendigen Zuschläge vor allem das Fett heranziehen muß, dessen Brennwert ja auch um 2,5 mal größer ist, als der der Kohlenhydrate. Bei voller Würdigung der Eiweißzufuhr durch Fleisch oder dessen Konserven muß den Kohlenhydraten und Fetten erhöhte Beachtung für die Verpflegung des Mannes unter den Anforderungen des Feldes, wie im besonderen auch des Gebirgskrieges zuteil werden. — Zum Schluß betont Vf., daß die derzeit herrschenden Ernährungsverhältnisse vollkommen ungenügende sind, und es dringend erforderlich ist, zu dem Verbrauche von durchschnittlich 2570 Calorien mit 90 g Eiweiß zurückzukehren. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **57**. 275—76. 1/11. 283—85. 8/11. 1919.) Aron.

H. Bierry, *Fleischfresser und ternäre Nahrungsstoffe.* Die vorliegenden Verss. und Beobachtungen bei künstlicher wie bei natürlicher Ernährung liefern keine Unterlage für die Annahme, daß etwa fleischfressende Tiere für ihren Lebensunterhalt Kohlenhydrate und Fette entbehren könnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 924—26. 17/11. [10/11.*] 1919.) Spiegel.

T. Wollman, *Fliegenmaden (Calliphora vomitoria) und Vitamine.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 593; C. **1919**. III. 391.) Es gelang neuerdings, die Larven sogar auf Gehirn zu züchten, daß $1^1/_2$ Stunden auf 134—135° erhitzt war. Das Wachstum war nur während der ersten beiden Tage anscheinend etwas verlangsamt. Fütterungsverss. an jungen weißen Ratten mit einer Nahrung aus entschältem Reis u. Gehirn, die bei 134° sterilisiert war, weisen darauf hin, daß eine solche zwar arm an Vitaminen, aber doch nicht frei davon ist, daß also eine vollständige Zerstörung dieser Stoffe bei dieser Temp. nicht stattfindet. Zusatz von in oben erwähnter Art gezüchteten Maden zu dieser Nahrung verbesserte das Wachstum der Ratten in einer Weise, die einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Vitaminen in jenen annehmen läßt. Diese können durch Anhäufung der im sterilisierten Gehirn noch vorhandenen erklärt werden. (C. r. soc. de biologie **82**. 1208 bis 1210. 22/11.* 1919. Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

W. Hueck und **L. Wacker**, *Über die Beziehungen des Cholesterins zum intermediären Fettstoffwechsel.* Die Unterss. ergaben folgendes: 1. Das Cholesterin ist ein ständiger Begleiter der tierischen Fette. — 2. Das mit der Nahrung zugeführte Cholesterin erscheint nach der Resorption im Blute der Hauptmenge nach als Fettsäureester. — 3. Die künstliche Anreicherung des Cholesterins durch die Nahrung führt nicht nur zu einer Cholesterinämie, sondern bewirkt auch gleichzeitig einen Anstieg der übrigen Lipoidfraktionen, besonders der fettsäurehaltigen Lipoide. — Aus diesen Feststellungen und gewissen Anzeichen, daß zwischen den cholesterinreichen weißen Blutkörperchen, sowie den verschiedenen Cholesteatosen in pathologisch-anatomischem Sinne und dem Fettstoffwechsel Beziehungen bestehen, wird eine besondere Rolle des Cholesterins im intermediären Fettstoffwechsel geschlossen. (Biochem. Ztschr. **100**. 84—99. 18/12. [3/9.] 1919. München, Pathol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

v. Kapff, *Die Säuretherapie.* Vf. hat beobachtet, daß die Einatmung einer bis zu einem gewissen Grade Salzsäuregas enthaltenden Luft nicht gesundheitsschädlich, sondern vielmehr gesundheitsförderlich ist. Hierauf ist eine Säuretherapie begründet worden, die sich bei akuten und chronischen Katarrhen und Entzündungen der oberen und unteren Luftwege gut bewährt hat. Außer der Salzsäure soll auch Flußsäure, schweflige Säure, Essig- und Ameisensäure diese Wrkg. ausüben. (Umschau **24**. 45—48. 17/1. Aachen.) BORINSKI.

B.-G. Duhamel und **R. Thieulin**, *Wirkung der intravenösen Injektionen von kolloidalem Gold auf das Herz, den Blutdruck und die Atmung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1096; C. **1920**. II. 179.) Die Injektion des auf elektrischem Wege hergestellten Präparates ruft bei Tieren eine vorübergehende Vermehrung der Atembewegungen bei Steigerung ihres Umfangs hervor, ferner eine langsame Vermehrung und Verstärkung der Herzkontraktionen, während die unmittelbare Einw. auf den arteriellen Blutdruck nur schwach ist. (C. r. soc. de biologie **82**. 1198 bis 1199. 22/11.* 1919.) SPIEGEL.

A. Arnstein und **Hermann Schlesinger**, *Ungewöhnliche Wirkungen des Adrenalins im höheren Lebensalter.* Bei der Behandlung von älteren Kranken mit Adrenalin in Form von subcutanen Injektionen machten sich sehr häufig bedrohliche Nebenwrkgg. bemerkbar. Neben Schwindel, Angstzuständen, Schwächeanwandlungen und Kälteempfindungen wurde nicht selten das Auftreten gehäufter stenokardischer Anfälle beobachtet. Während bei jüngeren Menschen Nebenerscheinungen erst nach größeren Adrenalinmengen (1 mg oder darüber) aufzutreten pflegen, genügen bei älteren Individuen viel geringere Mengen, um diese Erscheinungen hervorzurufen. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1179—80. 4/12. 1919. Wien, Dritte medizin. Abt. des allg. Krankenhauses.) BORINSKI.

J. A. Hoffmann, *Schlundverstopfungen durch Futterbissen bei Pferden und*

ihre Beseitigung mittels Arecolin. Bei Schlundverstopfungen der Pferde hat sich *Arecolinum hydrobromicum* gut bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28**. 14—15. 10/1.) BORINSKI.

Ludwig Knapp, *Chinin als Wehenmittel.* Eine kritische Besprechung über die Verwendbarkeit des Chininsulfats als wehenbeförderndes Mittel. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1185. 4/12. 1919. Prag.) BORINSKI.

A. Clerc und **C. Pezzi**, *Adrenalin und Chinin, ihr Antagonimus*, Der von Vff. festgestellte Antagonismus zwischen Chinin u. Nicotin bei der Einw. auf das Herz (C. r. soc. de biologie **82**. 1129; C. **1920**. I. 229) führte dazu, auch den Effekt des dem Nicotin in seiner Wrkg. nahestehenden Adrenalins gegenüber demjenigen des Chinins zu prüfen. Beide wirken völlig antagonistisch in den Zellen des Markzentrums des Pneumogastricus, daher auch bzgl. der Herztätigkeit, ferner auf den Blutdruck, den Chinin dadurch herabsetzt, daß seine Wrkg. auf das Herz stärker ist, als die an sich auch vorhandene gefäßverengernde. Hat Adrenalin als Erregungsmittel für das sympathische Nervensystem zu gelten, so kann man dem Chinin beruhigende Wrkg. für dieses System zuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1117—18. 8/12. 1919.) SPIEGEL.

Stefan Rusznyak, *Über Steigerung der Chininwirkung durch fluorescierende Stoffe.* Die Beobachtungen verschiedener Autoren scheinen dafür zu sprechen, daß zwischen Chinin und Lichtwrkg. gewisse Beziehungen bestehen. Vf. hat darum versucht, die Wrkg. des Chinins durch fluorescierende Substanzen wie *Fluoresceinnatrium* und *Eosin* zu erhöhen. Seine Unterss. erstreckten sich auf Reagensglasverss. und Verss. an Malariakranken. Die Ergebnisse der ersteren lassen sich dahin zusammenfassen, daß die photodynamische Wrkg. des Chinins und Eosins sich im allgemeinen bis auf wenige Ausnahmen summiert, bei der einzigen bis jetzt bekannten Rk. jedoch, bei welcher die Wrkg. nur durch das Chinin hervorgerufen wird (Zersetzung des Hämoglobins), wird diese durch die Gegenwart von Eosin außerordentlich gefördert. Die Verss. an Kranken ergaben, daß unter 35 Fällen von Chininresistenz bei 28 die Fluorescininjektion scheinbar eine sofortige Entfieberung herbeiführte und von 25 Recidivfällen während der Chininkur 20 in derselben Weise reagierten. Es versagten unter 60 Fällen nur 12. Auf nachfolgende Rezidive war eine Einw. nicht nachweisbar. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 6—8. 1/1. Budapest, III. Medizin. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

Rudolf Reitler, *Über kombinierte Chinin-Methylenblautherapie der Malaria.* Das an sich unwirksame oder in seiner Wirksamkeit unzuverlässige Methylenblau bewirkt, zusammen mit Chinin verabreicht oder kurze Zeit nach der Chininmedikation, Kupierung der Malariaanfälle in Fällen von „Chininresistenz". Es gestattet ferner ein Herabgehen mit der Chinindosis tief unter die übliche therapeutisch wirksame Minimaldosis. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 9—12. 1/1. Wien, I. Abt. des Malariazentralspitales.) BORINSKI.

Marc Tiffeneau, *Über das Diacetylapomorphin.* Diacetylapomorphin wirkt, auf den verschiedenen Wegen beigebracht, doppelt so stark emetisch wie Apomorphin. Die Jodmethylate beider Basen sind etwa 20 mal weniger aktiv, als diese. (C. r. soc. de biologie **82**. 1193—95. 22/11.* 1919.) SPIEGEL.

S. Loewe, *Pharmakologische Grundlagen für die Colchicumtherapie der Gicht.* Die Herbstzeitlose und ihr Alkaloid, das *Colchicin*, sind ein sicher bei der Gicht wirkendes Mittel; über den Wirkungsmechanismus dieses Mittels hat man aber bisher keine greifbaren Vorstellungen. Weder die hervorstechende Giftwirkung auf den Darm, Brechen und Durchfall, noch der Einfluß des Colchicins auf den Harnsäurestoffwechsel vermag den heilsamen Einfluß auf die Gichtanfälle zu erklären. Die Konstitution des Colchicins ist erst im letzten Jahrzehnt von WINDAUS restlos aufgeklärt worden. Vf. hatte Gelegenheit, eine

Anzahl Colchicinderivate pharmakologisch zu untersuchen. Alle diese Körper, ebenso wie das Colchicin selbst, erwiesen sich als Capillargifte. Es ist nun möglich, ja auf Grund mancher Beobachtungen sogar wahrscheinlich, daß das Colchicin auch in anderen Capillarbereichen, als denjenigen der Splanchnicusgefäße Capillargiftwrkgg. hat. Lähmungen und Stase im Capillarbereich der Gelenke der am Giftstoffwechsel beteiligten Organe können möglicherweise für die Wrkg. des Colchicins von Bedeutung sein. — Zwischen der peroralen und der subcutanen Darreichung des Colchicins ist kein Unterschied mehr zu machen, da die Darmwrkg. des Colchicins in gleicher Weise wie per os auch vom Kreislauf her zu erzeugen ist. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 5—10. 1/1.) ARON.

Carl von Noorden, *Sparteinum sulfuricum.* Die genannte Verb. ist ein wertvolles Analepticum, das gleiche, oft bessere Wrkg. hat als eine zehnfach größere Gabe von Kaffeindoppelsalz. Beste Form 0,02 g Spartein. sulfur. in 1 ccm aq. dest. subcutan oder intramuskulär 1—3 mal am Tage. Bei chronischer Herzmuskelschwäche kann Spart. sulf. zeitweilig an die Stelle von Digitalis treten, auch bei hyperthyreotischer Herzschlagvermehrung, jedoch nicht mit gleicher Zuverlässigkeit. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 31. 1/1.) ARON.

B. von Issekutz, *Über die Reversibilität der Digitaliswirkung.* Die mit g-Strophantin vergifteten Froschherzen erholen sich durch die Auswaschung auch bei fortdauernder rhythmischer Reizung der Herzen, hingegen nach der Vergiftung mit Digitalisglykosiden (Digitoxin, Agadin) und Helleborein nur während einer Ruhepause. — Die kürzeren Wirkungszeiten der zweiten Vergiftungen beweisen, daß die Giftentfernung trotz der langdauernden Auswaschung und anscheinend normalen Herzarbeit häufig unvollständig ist. Das *Strophanthin* ist leichter auswaschbar als die Digitalisglykoside u. *Helleborein.* (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 445—59. 3/12. 1919. Kolozsvár, Pharm. Inst. ungar. Univ.) ARON.

A. Richaud, *Einwirkung des Ouabains und des Strophantins auf die Speichelsekretion und Mechanismus dieser Wirkung.* Ouabain, in geringerem Grade auch Strophantin, steigert den Speichelfluß, wenn auf einmal eine größere Menge injiziert wird. Das Auftreten dieser Erscheinung scheint mit dem Stadium der Blutdrucksteigerung zusammen zu fallen und zuweilen noch deutlicher im Stadium der Atmungsstörungen sich geltend zu machen. Diese Wrkg. ist von direkter Beeinflussung des Nervensystems unabhängig und scheint sich auch auf andere Drüsen zu erstrecken, da Tränenfluß u. zuweilen Ausfluß von Nasensekret durch Ouabain hervorgerufen werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1114—16 8/12. 1919.) SPIEGEL.

G. Modrakowski und **G. Halter**, *Über den Einfluß des Pituitrins auf die Konzentration und den Chlorgehalt des menschlichen Blutserums.* Die subcutane Injektion von 1 mg Pituitrin bewirkt sowohl beim n. Menschen, wie beim Polydipsiker (Diabetes insipidus) eine etwa 4-stdg. Hemmung der Diurese auch bei sehr großer Wasserzufuhr. Nach der Hemmung kann eine erhöhte Harnflut einsetzen. Die Hemmungswrkg. des Pituitrins auf die Nieren äußert sich vor allem in einer Wassersperre. Bei nüchternen n. Menschen wird manchmal, beim nüchternen Diabetiker meistens statt der Hemmung der Diurese eine Anregung durch Pituitrin verursacht. Im Anschlusse an die Pituitrininjektion erfolgt im Capillarblute ein Absinken des Gehaltes an Serumeiweiß und Hämoglobin, am deutlichsten $1^1/_2$ bis 2 Stdn. nach der Injektion, um so stärker, je mehr W. der Organismus zur Verfügung hat. Gleichzeitig mit der Blutverdünnung steigt bei n. Menschen der Cl-Gehalt des peripheren Blutes, nimmt dagegen bei künstlich kochsalzarm gemachten ab. — Die molekulare Konz. des Serums zeigt während der Diuresehemmung meist eine Tendenz zum Abfallen, um so stärker, je wasserreicher das Individuum ist. Bei wasserarmen Personen kommt es eher zu einer Zunahme. Wahrscheinlich ist

die in die Blutbahn austretende Gewebsfl. beim chloridreichen Menschen reich an Chloriden und arm an Achloriden, beim chloridarmen Menschen arm an Chloriden und reich an Achloriden. — Bei großem Wasserkonsum sind die Änderungen des Cl-Gehaltes des Blutserums am ausgeprägtesten. Hier finden sich aber auch große Schwankungen in der molekularen Konz. Wenn man 2 Injektionen von je 1 ccm macht, kann es infolge der Diuresehemmung zu außerordentlich starken Gewichtszunahmen durch Wasserzurückhaltung kommen; im Verlauf von 10 Stdn. bis etwa 5 kg. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 331—59. 3/12. 1919. Wien, I. med. Univ.-Klinik u. III. med. Abt. Kaiserin ELISABETH-Spital.) ARON.

Hans Winterstein, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung narkotischer Stoffe.* (Nach Verss. von **Else Hirschberg**.) Die Verss. mit *Benzamid, Monacetin, Salicylamid* und *Äthylurethan* zeigen in Bestätigung der Angaben von UNGER (Biochem. Ztschr. **89**. 238; C. **1918**. II. 646), entgegen denjenigen von v. ISSEKUTZ (Biochem. Ztschr. **88**. 213; C. **1918**. II. 461) u. v. KNAFFL-LENZ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **84**. 66; C. **1919**. I. 190), daß alle Narcotica mit steigender Temp. Abnahme der Oberflächenspannung zeigen, während ein Teil von ihnen dabei nach H. MEYER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 338) Zunahme, ein anderer Abnahme der Wirkungsstärke erkennen läßt. (Biochem. Ztschr. **100**. 81—83. 18/12. [30/8.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Hans Rosenberg, *Zur Frage des intermediären Purinstoffwechsels. III. Mitteilung. Kritisches über Leberdurchblutungsversuche, Purinumsatz und Atophanwirkung.* In einer früheren Mitteilung (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **14**. 245; C. **1913**. II. 1691) hat Vf. gezeigt, daß aus der künstlich durchströmten überlebenden Hundeleber Purinstoffe ausgeschwemmt werden können, deren Menge dem Puringehalt des vorher verabfolgten Futters direkt proportional ist und durch Zusatz von Adrenalin u. Atophan zur Durchströmungsfl. wesentlich gesteigert werden kann; die durch die Pharmaka gesetzte Vermehrung betraf die Harnsäurefraktion. Kritische Betrachtungen führen nun zu dem Ergebnis, daß der Harnsäurezuwachs in der Hauptsache nicht von in dieser Zeit abgebauten Nucleinen, höchstwahrscheinlich auch nicht von den freien Basen, die eventuell in früheren Durchblutungen aus dem Nuclein entstanden sein könnten, herrührt, sondern einer *Atophanwrkg.* entspringt, die aber weder in primärer Oxydationsbeschleunigung, noch -hemmung zu suchen ist. Das indifferente Verhalten des Atophans im Reagensglasvers. einerseits, seine Wirksamkeit am überlebenden Organ andererseits drängen zu der Annahme, daß es auf die lebende Zelle einen Reiz ausübe: es regt sie zur Hergabe ihres Harnsäurevorrates an. Daraus entspringt eine sekundäre Oxydationsbeschleunigung. In der mit Atophan versetzten Durchströmungsfl. nach der Durchblutung Oxyatophan durch die Diazork. nachzuweisen, gelang nicht. — Es gibt vermutlich verschiedene Grade der Geschwindigkeit des intracellulären Transportes der Harnsäure beim Gesunden, von diesen eine zunehmend pathogenetische Verlangsamung bis zum trägen Strom des Gichtischen. — Ungeachtet des verschiedenen Endeffektes kann man annehmen, daß der primäre Mechanismus der Atophanwrkg. bei Mensch und Hund übereinstimmt, und daß die Berechtigung besteht, eine am isolierten tierischen Organ demonstrierte Zellbeeinflussung auf den Vorgang beim Menschen anzuwenden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 460 bis 472. 3/12. 1919. Berlin, II. med. Klinik der Charité.) ARON.

Erich Kleemann, *Über die Behandlung septischer Aborte und Geburten mit Argochrom.* Argochrom hat sich, intravenös angewendet, bei schweren Fällen septischer Aborte gut bewährt. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 65—66. 19/1.) BORINSKI.

H. Raebiger und **K. Ehrlich**, *Zur Behandlung der Räude bei Pferden und Rindern mittels Schwefeldioxyd.* Bericht über sehr günstige Erfahrungen bei der Behandlung der Räude mittels gasförmiger SO_2. 4—5 Volumprozent SO_2 haben

zur Heilung selbst hochgradig räudekranker Tiere bei zweimaliger Begasung und durchschnittlich einstündiger Behandlungsdauer genügt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28.** 1—5. 3/1. Halle a. S., Bakt. Inst. der Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Sachsen.) BORINSKI.

W. Nöller, *Kurze Bemerkungen zur Biologie und Bekämpfung der Sarkoptesmilbe des Pferdes.* Zur Bekämpfung der Räudemilbe hat sich die Behandlung durch gasförmiges SO_2 durchaus bewährt. Vf. gibt Hinweise für die praktische Ausführung des Verf. Bei der Kopfbehandlung macht sich die schädliche Einw. des SO_2 auf die Augen störend bemerkbar. Wo eine geringe Gefährdung der Tiere angestrebt wird, läßt sich an Stelle von SO_2 auch *Trichloräthylen* anwenden. Dieses wirkt auf Sarkoptesmilben in einer Dampfkonz. von 2 ccm auf 9 l Raum, d. h. ca. 333 mg im Liter Luft in 70 Min. bei 22° sicher tödlich. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28.** 25—29. 17/1. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenhygiene.) BORINSKI.

Höfels, *Akazienrindevergiftung bei Pferden.* Beschreibung einer schweren Erkrankung von Pferden nach dem Genuß von Akazienrinde. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28.** 5. 3/1.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

George Potts, *Der Pfefferbaum (Schinus molle) und seine Beziehung zur Heufieberepidemie.* Der Vf. erörtert die Frage, ob der Pollen des Pfefferbaums in Südafrika an der Erzeugung des Heufiebers beteiligt ist, und spricht die Vermutung aus, daß Bakterien, die auf dem Pollen gefunden wurden, die Krankheitserscheinungen hervorrufen. (African Journ. of Science **15.** Nr. 7; Chem. News **119.** 191 bis 193. 24/10. 1919. Bloemfontein, GREY Univ. Coll., Botanical Dep.) JUNG.

L. Pron, *Magenschleim und Biuretreaktion.* Es ließ sich keine Beziehung zwischen dem Schleimgehalt des Magensaftes und dessen Biuretrk. ermitteln; diese war sogar bei schleimreichen Säften in einigen Fällen negativ. Man kann daher diese Rk. nicht als charakteristisch für Mucine ansehen. (C. r. soc. de biologie **82.** 1207—8. 22/11.* 1919.) SPIEGEL.

Karl Neubürger, *Diabetes insipidus bei Zerstörung des Hypophysenhinterlappens.* Beschreibung eines Falles, der einen Beitrag zu der Frage des Zusammenhanges zwischen Diabetes insipidus und Erkrankung der Hypophyse liefert. (Berl. klin. Wchschr. **57.** 10—11. 5/1. Frankfurt a. M., SENCKENBERGsches Pathol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Theodor Brugsch, *Äußere Pankreasfunktion und Pankreasdiagnostik.* Gänzlicher Abschluß des Pankreassaftes macht auch beim Menschen schwerste Fettresorptionsstörung und mäßige Eiweißresorptionsstörung. Ein schwer verdauliches Fett wird so gut wie gar nicht, ein emulgiertes Fett nur zu etwa 20°/₀ resorbiert; die Eiweißresorptionswerte schwanken zwischen 50 u. 80°/₀. Selbst der Abschluß eines Hauptganges des Pankreas kann ohne erhebliche Beeinträchtigung der Verdauung einhergehen, indem noch verhältnismäßig hohe Fettresorptionszahlen gefunden werden (etwa 80°/₀). Die Voraussetzung ist das Vorhandensein eines wirksamen Nebenganges. Eine Erkrankung des Pankreas führt nur dann zu Resorptionsstörungen, wenn der Erguß des Sekretes in den Darm behindert ist. Für eine isolierte funktionelle Pankreasachylie existiert weder klinisch, noch tierexperimentell der geringste Beweis. (Ztschr. f. exper. Pathol. u. Ther. **20.** 473—82. 3/12. 1919. Berlin, II. med. Klinik der Charité.) ARON.

Julius Bauer und **Berta Aschner**, *Über die Durchlässigkeit der Gefäße.* Es werden die Fragen aufgeworfen, ob sich eine abnorme physikalisch-chemische Durchlässigkeit der Gefäße am Menschen nachweisen läßt, und bei welchen pathologischen Zuständen sie zu finden ist. Ferner welche Bedeutung die erhöhte physikalisch-chemische Gefäßdurchlässigkeit für das Zustandekommen des in dem

betreffenden Falle vorliegenden krankhaften Prozesses hat. Die erste Frage wird auf Grund der mitgeteilten Unterss. dahin beantwortet, daß das V. einer erhöhten Durchlässigkeit als sicher angesehen werden kann. Die Durchlässigkeit kann so hochgradig erhöht sein, daß nach der Infusion von 500—550 ccm einer 0,86%ig. NaCl-Lsg. nicht nur keine Blutverdünnung, sondern sogar eine geringe Bluteindickung festgestellt werden konnte. Dies wurde in einem Falle von Diabetes insipidus und in einem Falle von QUINCKEschem angioneurotischen Ödem beobachtet. Weiterhin wurde festgestellt, daß eine gesteigerte Gefäßdurchlässigkeit noch keine Ödembildung zur Folge haben muß. Verss., eine abnorme Gefäßdurchlässigkeit therapeutisch zu beeinflussen, führten zu folgenden Ergebnissen. $CaCl_2$ in der Konz. von 0,05—0,1% physiologischer NaCl-Lsg. zugesetzt, hatte keinerlei Einfluß auf das schnellste Abströmen von W. und Chlor in die Gewebe. Ein Vers. mit Zusatz von Gummi arabicum als 3%ig. Lsg. zu der Infusionsflüssigkeit hat die Abwanderung des Cl in keiner Weise verhindert. Pituitrin scheint die Durchlässigkeit der Gefäße nicht zu beeinflussen. Adrenalin führt sehr häufig auch ohne Blutdrucksteigerung zu einer Bluteindickung und Chlorverarbeitung des Serums. Theocin bewirkte wenigstens in den ersten Stunden eine Chloranreicherung im Blut. Ebenso stieg nach intravenöser Verabreichung von 0,25 g Theophyllin. natriosalicyl. der Chlorgehalt im Blut an, während er in der Ödemflüssigkeit deutlich abnahm. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1204—7. 11/12. 1919. Wien, Medizin. Abt. d. allg. Poliklinik.) BORINSKI.

Barthélémy, *Das endgültige Überleben weißgebluteter Hunde, durch ein anderes Mittel als Bluttransfusion gewonnen.* Vf. hat das gewünschte Ergebnis durch intravenöse Injektion einer Lsg. von 0,9% NaCl u. 6% Gummi arabicum erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1000—1. 24/11. 1919.) SPIEGEL.

Charles Richet, *Injektionen von Gummi oder Plasma nach Aderlaß.* Vf. verteidigt die von ihm gemeinsam mit BRODIN u. SAINT-GIRONS (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 574; C. **1919**. I. 772) gefundenen Ergebnisse gegenüber den Angaben von BARTHÉLÉMY (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1000; vorst. Ref.), der zu geringe Blutentziehungen vorgenommen habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1072—74. 8/12. 1919.) SPIEGEL.

André Gratia, *Verschiedene Wirkung der Mikroben auf die Gerinnung des Blutes.* Es ist bereits bekannt, daß *Staphylokokken* Oxalatplasma bei mehrstündiger Bebrütung zur Gerinnung bringen. Vf. untersuchte die einzelnen Stadien dieses Vorganges, indem er zu verschiedenen Zeiten Proben entnahm und das Verhalten nach Kalkzusatz prüfte. Es zeigte sich, daß die Staphylokokken die Stabilität des Fibrinogens fortschreitend vermindern; sie machen es anfangs leichter gerinnbar (Verkürzung der Gerinnungszeit nach Zusatz von Ca), fällen es dann teilweise aus und bringen es schließlich völlig zur Gerinnung, wobei das fl. Gebliebene seine Gerinnbarkeit zunächst vermindert und zuletzt ganz einbüßt.

Es wurde ferner die Einw. anderer Mikroben auf das Oxalatplasma untersucht. Meist steigern sie die Gerinnbarkeit. Ein sehr eigentümliches Verhalten zeigt der hämolysierende *Streptococcus.* Bald steigert er die Gerinnbarkeit, bald vermindert er sie; schließlich macht er aber stets nach mehrstündiger Bebrütung das Plasma ungerinnbar. Die Ursache wurde nicht im Mangel an Fibrinogen, sondern im Auftreten antagonistischer Stoffe gefunden. Werden diese durch Erhitzen auf 56° beseitigt, so tritt Trübung ein, während Zusatz von Thrombin nicht zur Gerinnung führt. (C. r. soc. de biologie **82**. 1245—47. 29/11. [8/11.*] 1919. Brüssel, Lab. de Physiol. de l'Univ. libre.) SPIEGEL.

André Gratia, *Zur Gerinnung des Oxalatplasmas durch den Staphylococcus (Umwandlung des Proserozyms in Serozym.)* Die Gerinnung des Fibrinogens durch Staphylokokken (vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1245; vorst. Ref.) erfolgt auch in

Abwesenheit von Cytozym und Proserozym, wenn man diese aus dem Oxalatplasma durch Kerzenfiltration und den kolloiden Nd. von Ca_3PO_4 entfernt hat. Bei der Gerinnung des Plasmas durch den Staphylococcus sind auch jene beiden Bestandteile nicht beteiligt, sie finden sich intakt in der verbleibenden Fl., die somit eine Gelegenheit zu ihrem Studium ohne Ggw. von Fibrinogen bietet. Es ließ sich zeigen, daß auch hier das Serozym nicht als solches, sondern als Proserozym vorliegt. Seine Umwandlung in Serozym erfolgt nur nach Zusatz von Ca, aber schneller, wenn dieser Zusatz nach 24 Stdn., als wenn er sofort erfolgt. Es muß also eine gewisse Umwandlung auch schon im kalkfreien Mittel vor sich gehen. Das Auftreten des Serozyms erfolgt ferner schneller im unbekleideten Reagensglase, als im paraffinierten, und schneller im zellreichen Plasma oder bei Zusatz von Cytozym, als im zellarmen. Auch auf diesem Wege zeigt sich somit, daß die Umwandlung des Proserozyms in Serozym von den drei Faktoren Ca, Kontakt und Cytozym, nicht aber vom Fibrinogen abhängt. (C. r. soc. de biologie **82**. 1247—50. 29/11. [8/11.*] 1919.) SPIEGEL.

L. F. Meyer und **A. Japha**, *Über den Einfluß der Ernährung auf das Blut bei Kindern.* In der Zeit zwischen dem siebenten Lebensmonat und dem vierten Lebensjahre treten nicht selten Erscheinungen einer beträchtlichen, mit einer Erhöhung des Blutwassergehaltes einhergehenden Anämie auf. Nach klinischen Gesichtspunkten kann man drei Gruppen dieser Anämien abgrenzen; alle drei Formen können durch dieselben Noxen bedingt sein: Infektiöse u. toxische Schädigungen, konstitutionelle Schwäche und insbesondere alimentäre Einflüsse. Die Erklärung der alimentären Anämie durch einen Mangel an Eisen oder anderen Baustoffen für das Hämoglobin ist in den meisten Fällen als unzureichend anzusehen. Während die einfache Zulage eisenhaltiger Nahrungsmittel stets unwirksam blieb, gelang CZERNY die Heilung der Anämie ex alimentatione durch starke Einschränkung der Milch. Auf Grund solcher auch vom Vf. beobachteter, geradezu überraschender Erfolge der milcharmen, bezw. milchlosen Diät zog CZERNY den Schluß, daß die Milch aktiv schädigend auf die Blutbildung wirkt. Nicht die Behinderung der Blutbildung, sondern die Vermehrung der Blutzerstörung stellt nach CZERNYs Auffassung das Wesen der Erkrankung dar. Wenn die Blutzerstörung auch nicht sicher bewiesen, und alle Befunde auch im Sinne eines mangelhaften Aufbaues verwertet werden können, so darf man sagen, daß die bei einseitiger protrahierter Milchernährung entstandenen Anämien — und vielleicht auch manche infektiös und konstitutionell bedingten — mit Sicherheit durch die milchlose Diät der Besserung und Heilung zugeführt werden können. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1345—51. 4/12. 1919. Berlin, Waisenhaus u. Kinderasyl, Dr. NEUMANNs Kinderhaus.) ARON.

H. Bierry, *Hungern, Temperatur und Glykämie.* Das Bestreben der Warmblüter zur Aufrechterhaltung ihrer Körpertemp. geht einher mit einem solchen zur Aufrechterhaltung des Glucosegehaltes im Blute. Mit Änderungen der Temp. gehen auch solche des Blutzuckergehaltes einher. Im Agoniezustande erleiden beide einen beträchtlichen Sturz. Es ließ sich aber zeigen, daß zugleich ein Anwachsen des an Eiweiß gebundenen Zuckers stattfindet, den Vf. als zweite Reserveform des Zuckers ansieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1112—15. 8/12. 1919.) SPIEGEL.

W. Falta und **M. Richter-Quittner**, *Über die Verteilung des Zuckers, der Chloride und der Reststickstoffkörper auf Plasma und Körperchen im strömenden Blute.* Bei den bisherigen Unterss. wurde das Blut, aus dem das Plasma durch Zentrifugieren gewonnen werden sollte, meist in NaF oder Oxalat aufgefangen. Es ließ sich nun zeigen, daß dieses Verf. zu Fehlern führt. NaF wirkt schon in kleinen Mengen, Oxalat in etwas größeren als Blutkörperchengift, die Zelle durch-

lässig machend. Auch ist es nicht gleichgültig, wie lange man das Blut mit diesen Substanzen stehen läßt, wann und wie lange man es zentrifugiert. Auch das Stehenlassen des Blutes auf Eis ist schädlich. Vff. verwenden daher zur Gewinnung des Plasmas ausschließlich Hirudin, das unschädlich ist, zentrifugieren sofort und vermeiden die Kühlung. Serum wird durch einfaches Stehenlassen des Blutes bei Zimmertemp. gewonnen, Defibrinieren durch Schlagen und Eiskühlung vermieden. Bei Einhaltung dieser Bedingungen wurden im strömenden Blute von Menschen, Pferden, Rindern, Hunden, Kaninchen und Gänsen Zucker, freie und gebundene Chloride und die Rest-N-Körper ausschließlich im Plasma gefunden. Die Blutkörperchen sind von diesen Substanzen sowohl im nüchternen Zustande, wie nach Zufuhr von Traubenzucker oder nach an NaCl oder Eiweiß reicher Nahrung frei. Berechnet man aus dem Gehalte des Gesamtblutes und des Plasmas an diesen Substanzen das Blutkörperchenvolumen, so stimmen die erhaltenen Werte untereinander und mit dem mittels des Hämatokritverfs. gefundenen genau überein. Auch unter gewissen pathologischen Verhältnissen — Hyperglykämie bei Diabetes, Vermehrung der Rest-N-Körper bei gewissen Formen der Niereninsuffizienz oder bei Pneumonie, Hyperchlorämie bei Niereninsuffizienz — wurden diese Substanzen ausschließlich im Plasma gefunden, dagegen in gewissen Stadien der Nephritis u. Nephrose Rest-N und Chloride zum Teil auch in den Blutkörperchen. (Biochem. Ztschr. **100**. 148—90. 18/12. [18/9.] 1919. Vorgetragen 9/4. 1919 in der Wiener Gesellsch. f. Biologie. Wien, Kaiserin-Elisabeth-Spital, III. Med. Abt. u. Chem. Lab.) Spiegel.

Marie Prahon, *Über den Calcium- und Magnesiumgehalt des frischen und getrockneten Gesamtblutes bei Epilepsie, Manie und Melancholie.* Bei Epileptikern erscheint der Gehalt des Blutes an Ca u. Mg beträchtlich erniedrigt, bei Manie in geringerem Grade; bei Melancholie ist er beträchtlich erhöht. (C. r. soc. de biologie **82**. 1182—86. 22/11.* 1919.) Spiegel.

Ch. Achard, A. Ribot und **Léon Binet**, *Die Probe der Hyperglykämieprovokation bei experimentellen Veränderungen der Bauchspeicheldrüse.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 783; C. **1919**. III. 689.) Leichte und selbst ausgedehnte Verletzungen der Drüse ändern das Verhalten der (durch intravenöse Injektion von Glucose) provozierten Hyperglykämie nicht. Exstirpation der Drüse verlängert ihre Dauer sehr stark, läßt dagegen Hyperglykämie durch Injektion von Adrenalin nicht zustande kommen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1232—35. 29/11.* 1919.) Spiegel.

Edgar Atzler und **Fritz Richter**, *Die spezifische Wärme des Blutes und des Serums unter besonderer Berücksichtigung der Methodik.* Durch eine Reihe von Verss. nach neuester Methodik wurde an frischem Rinderblut die spezifische Wärme für das Gesamtblut zu 0,9216, für das Serum zu 0,9465 ermittelt. Nimmt man den Gehalt an festen Bestandteilen im Blute zu 21%, im Körper zu 36% u. im Serum zu 9% an, so würde sich für den ganzen Körper die spezifische Wärme 0,8 berechnen. (Biochem. Ztschr. **100**. 193—203. 18/12. [1/9.] 1919. Greifswald, Physiol. Inst. d. Univ.) Spiegel.

F. Röhmann †, *Zur Frage nach der Entstehung und Spezifität bakteriolytischer Immunkörper.* Vf. entwickelt eine Hypothese über die Entstehung von Immunkörpern. Er geht dabei von den Erfahrungen aus, die er nach subcutaner Einspritzung von Rohrzucker bei trächtigen Kaninchen gemacht hat. Nach herrschender Anschauung geht das Ferment bei seiner Wrkg. mit dem Substrat eine lockere Verb. ein, die im weiteren Verlaufe der Rk. unter B. der betreffenden Reaktionsprodd. zerfällt. Das Ferment bildet sich so zurück und vermag neue Molekeln des Substrats zu zerlegen. Die Fermentwrkgg. führen aber zu einem „falschen Gleichgewicht", weil am Schlusse der Wrkg. das Substrat nicht vollständig zersetzt, und der Katalysator, das Ferment, nicht mehr in derselben Menge, wie zu Beginn der

Rk., vorhanden ist. In der Fl. befindet sich vielmehr neben einer kleinen Menge unzersetzter Substanz noch eine Verb. des Substrats, bezw. eines seiner Zers.-Prodd., mit dem Ferment. Wenn nun Rohrzucker, für dessen Verwertung im Körper die Spaltung durch Invertin notwendige Voraussetzung ist, nach Einführung vom Munde aus vom Darmkanal aufgesaugt wird, so findet er in den Darmzellen eine gewisse Menge dieses Ferments, wird gespalten, und, während die Spaltungsprodd. aus der Zelle verschwinden, bleibt eine wenn auch sehr kleine Menge von Rohrzucker oder seinen Spaltungsprodd. an Invertin gebunden zurück. Da nun die bei Beginn der Zuckerresorption in den Darmzellen vorhandene Invertinmenge verringert, das chemische Gleichgewicht in der Zelle also gestört ist, muß dieses wieder hergestellt werden. Vf. nimmt nun an, daß die Verb. von Invertin mit einem der Spaltungsprodd. des Rohrzuckers als Katalysator auf die invertinbildenden Elemente der Zelle wirke und den Ersatz der unwirksam gewordenen Fermentmenge herbeiführe, ein Vorgang, der genau abgestimmt sei auf die Menge des vom Darm aus resorbierten Rohrzuckers. Die Größe dieser Resorption wird geregelt und begrenzt durch die „Lebenstätigkeit" der resorbierenden Zellen.

Diese Ordnung wird gestört, wenn Rohrzucker mit Umgehung des Darmkanals in den Körper eingeführt wird. Während seine Hauptmenge ungenutzt durch die Nieren ausgeschieden wird, gelangen doch auch ungewöhnlich große Mengen auf ungewöhnlichem Wege in die Darmzellen. Der so eingetretene Rohrzucker tritt mit dem Invertin auch in der oben geschilderten Weise in Wechselwrkg., der invertinbildende Katalysator entsteht aber nun in größerer Menge als bei Resorption vom Darm aus und führt nun allmählich zur B. größerer Mengen Invertin, die nicht mehr in der Zelle bleiben, sondern in das Blut gelangen. Einmal gebildet, wirkt der Katalysator noch lange weiter, nachdem der Rohrzucker, dem er seine B. verdankt, längst den Körper verlassen hat, bis er früher oder später durch irgendwelche Vorgänge in der Zelle auf seine n. Menge zurückgeführt wird.

Diese Hypothese, von der sehr ähnlichen Ehrlichschen Seitenkettentheorie nur dadurch unterschieden, daß sie sich auf bekannte Gesetze der Chemie stützt, kann analog auf das Auftreten peptolytischer Fermente im Blute nach parenteraler Zufuhr von Eiweißstoffen übertragen werden. Es wird nun besonders die Frage der Spezifität dieser Fermente und die Möglichkeit falscher Deutungen in dieser Hinsicht erörtert. Die große Anzahl der in den gewöhnlichen Eiweißstoffen vorhandenen Peptidbindungen erschwert die Erkennung der Spezifität. Mit lebenden oder abgetöteten Bakterien oder mit den Bakterienprodd. ihres Nährbodens gelangen dagegen Eiweißstoffe ganz charakteristischer Art in die Blutbahn und so zu den Körperzellen. Sie werden in irgendwelchen Zellen von Fermenten, die auch sonst Eiweißstoffe angreifen, gespalten, und hierbei treten nun infolge des eigenartigen Baues des betreffenden Bakterieneiweißes in verhältnismäßig großer Menge Stoffe mit charakteristischer Atomverkettung, etwa bestimmte Peptide, auf, wie sie sonst bei enteraler oder intracellularer Verdauung nur in geringer Menge entstehen. Am Orte ihrer Entstehung oder in anderen Zellen, zu denen sie durch den Blutstrom gebracht werden, finden diese Spaltungsprodd. die auf sie eingestellten Fermente, bei deren Einw. nach dem oben gegebenen Schema der Katalysator gebildet wird, der auch in der Norm zur Erzeugung des verbrauchten Ferments dient, diesmal aber in abnorm großer Menge, wodurch auch die B. des Ferments über die Norm gesteigert wird.

Der *Amboceptor* wäre hiernach nicht ein einheitlicher Stoff, sondern, wie Pepsin und Trypsin, ein Gemisch peptolytischer Fermente oder ihrer Zymogene, wäre aber spezifisch, insofern er ganz bestimmte Fermente (in maskierter Form) enthält, die nur ganz bestimmte Molekelbindungen zu lösen vermögen, und zwar gerade diejenigen, die zu ihrer B. Veranlassung gegeben haben. Kommen diese Fermente in

Berührung mit den lebenden Bakterien, so greifen sie unter den geeigneten Bedingungen die Eiweißstoffe des Bakterienprotoplasmas an den durch jene Bindungen charakteristischen Stellen an und führen Tod und Auflösung der Bakterien herbei. (Biochem. Ztschr. **100**. 15—28. 18/12. [20/7.] 1919. Vortrag in der Schles. Gesellsch. f. vaterländ. Kultur zu Breslau am 9/5. 1919. Breslau, Physiol. Inst. d. Univ., Chem. Lab.) Spiegel.

Dörrenberg, *Fünfjährige Erfahrungen mit dem Friedmann-Tuberkulosemittel.* Vf. ist der Ansicht, daß durch das Friedmannsche Verf. das Problem der Tuberkuloseheilung und -bekämpfung im Grundsatz gelöst ist, sobald ihm alle frischen Erkrankungen früh genug unterworfen werden. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 63—65. 19/1. Soest, Stadtkrankenhaus.) Borinski.

F. d'Herelle, *Über die Bedeutung des bakterienfressenden Mikroben bei der Vogeltyphose.* Die Seuche, über die nähere Mitteilungen gemacht werden, erlischt zuweilen plötzlich ohne ersichtlichen Anlaß; wie eine Umfrage ergab, pflegt dies einzutreten, sobald ein schwer erkranktes Huhn gesundet. Vf. konnte nun bei zwei Epizootien nachweisen, daß im Kote des zuerst geheilten Huhnes der bakterienfressende Mikrobe (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 131; C. **1919**. III. 108) in besonders hohem Virulenzstande auftrat und sich in wenigen Tagen über den ganzen Hühnerbestand verbreitete. Die Immunität tritt also hier, ebenso wie die Erkrankung, durch Ansteckung ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 932—34. 17/11. [10/11.*] 1919.) Spiegel.

L. Camus und **E. Gley**, *Kreuzweise Immunisierung. Wechselseitige Wirkung des Aal- und des Muränenserums auf Tiere, die gegen das eine oder das andere dieser Ichthyotoxine immunisiert sind.* Tiere, die gegen das Serum von Muraena helena immunisiert wurden, sind auch gegen Aalserum widerstandsfähig, und umgekehrt gegen dieses immunisierte auch gegen Muränenserum. Beide Fischarten gehören zu den Teleostiern. Diese Verwandtschaft dürfte das abweichende Verhalten gegenüber den früher (Journ. de physiol. et de pathol. gén. **12**. 781) untersuchten Beziehungen zwischen Aalserum und dem Serum des zu den Selachiern gehörenden Zitterrochens erklären. (C. r. soc. de biologie **82**. 1240—41. 29/11.* 1919.) Spiegel.

A. Pailiot, *Die natürliche Immunität bei den Insekten. Studie über einen Fall von humoraler Immunität.* Ein 1919 von Maikäfern isolierter Coccobacillus, als *B. melolonthae non liquefaciens E* bezeichnet, von dem γ-Bacillus nur durch seine Unfähigkeit, Lactose, Saccharose u. Glycerin zu vergären, unterschieden, zeichnet sich dadurch aus, daß er bei gewissen Makrolepidopterenraupen Immunität hervorzurufen vermag. Dies zeigt sich bei Lymantria dispar, Euproctis chrysorrhea, Mamestra, Agrotis. Hier eingeführt, unterliegen die Mikroben einem Zerfall, hauptsächlich durch ein Bakteriolysin, das im Blute nicht vorgebildet war und sicherlich nicht von den Mikronucleocyten produziert wird, das Vf. vielmehr als ein wahres Zellsekret unter dem Einfluß des eingeimpften Mikroben ansieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1122—24. 8/12. [1/12.*] 1919.) Spiegel.

Tamezo Kabeshima, *Experimentelle Untersuchung über die prophylaktische Impfung gegen den Shigaschen Ruhrbacillus.* Für die Impfungen wurden Bakteriolysate des Ruhrbacillus, die nach d'Herelle (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 970; C. **1919**. III. 346) durch Einw. des bakterienfressenden Mikroben erhalten waren, verwendet. Sowohl bei intravenöser als bei subcutaner Impfung konnten dadurch Kaninchen gegen sonst tödliche Infektionen geschützt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1061—64. 1/12. 1919.) Spiegel.

Maurice Arthus, *Anaphylaxie-Immunität.* Mit verschiedenen Giftstoffen kann man gleichzeitig Anaphylaxie gegenüber gewissen Giftwrkgg. u. Immunität gegen andere erzeugen. Besonders interessant ist eins der angeführten Beispiele: Ka-

ninchen, die wiederholt subcutane Einspritzungen von je $^1/_4$ mg Cobragift in Lsg. 1 : 10000 erhalten haben, zeigen auf intravenöse Einspritzung von 3 mg dieses Giftes in Lsg. 1 : 1000 sehr heftige Eiweißvergiftungssymptome (n. Tiere reagieren in viel geringerem Maße), vertragen dagegen anstandslos eine sonst tödliche Gabe von Curare. (C. r. soc. de biologie **82**. 1200—2. 22/11.* 1919.) Spiegel.

Maurice Arthus, *Immunität und Anaphylaxie.* Gegenüber einer Anschauung von Nolf, daß Immunität u. Anaphylaxie zwei Bekundungen desselben organischen Zustandes seien, weist Vf. an mehreren Beispielen nach, daß die daraus zu folgernden Erscheinungen in verschiedenen Fällen nicht eintreten (vgl. auch C. r. soc. de biologie 82. 1200; vorsteh. Ref.). (C. r. soc. de biologie **82**. 1230—32. 29/11.* 1919.) Spiegel.

Maurice Arthus, *Vom Zustande der Anaphylaxie zum Zustande der Immunität.* Vf. hat früher (C. r. soc. de biologie **1914**. 25/7.) gezeigt, daß beim Hunde nach ständig fortgesetzten wöchentlichen Injektionen von Pferdeserum unter die Haut zunächst Anaphylaxie auftritt, zunimmt, dann allmählich schwächer wird u. schließlich ganz verschwindet, so daß nun Immunität besteht. Gleiches ließ sich jetzt beim Kaninchen gegenüber dem Gifte von Crotalus adamanteus feststellen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1202—4. 22/11.* 1919.) Spiegel.

Raoul Bayeux, *Die Giftigkeit des Harns und ihre Änderungen durch subcutane Injektionen von Sauerstoff während eines längeren Aufenthaltes im Observatorium des Mont Blanc.* In der großen Höhe zeigten die Tagesharne die höchste Giftigkeit, Zeichen, daß dort die Verbrennung im Organismus nicht für die geringsten Anstrengungen genügt. Die Ersteigung führt demgemäß zu den höchsten Giftigkeitswerten. Sauerstoffinjektionen mindern sie zu jeder Zeit. Sie wirken nicht unmittelbar; vielmehr tritt die Wrkg. in den Harnen erst 7 Stdn. nach der Injektion ein; sie hält dann etwa 30 Stdn. an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1179—82. 15/12. 1919.) Spiegel.

Walther Fischer, *Über Darmamöben und Amöbenruhr in Deutschland.* Eine kurze Besprechung über die pathogene Bedeutung von Amöben bei Darmerkrankungen. Die Entamoeba histolytica und die Entamoeba tetragena sind identisch und werden zweckmäßig als Ruhramöbe, Entamoeba dysenteriae, bezeichnet. Die Entamoeba coli gilt im allgemeinen als nicht pathogen. Vf. hat die Stühle von 120 Patienten untersucht und fand davon 13% mit Amöben infiziert, davon mit Entamoebia coli 9%. In Deutschland kommen „autochthone" Fälle von Amöbenruhr vor. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 7—10. 5/1. Göttingen, Mediz. Klin. der Univ.) Borinski.

6. Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie.* (Vgl. Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **14**. 1; C. **1919**. I. 776.) Fortschrittsbericht Juli 1918 bis Juli 1919. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **15**. 99—120. 1/11. 1919.) Pflücke.

Th. Wegner, *Grundwasserabsenkung und Vegetationsschädigung.* Die Kulturpflanzen beziehen durchweg ihr W. aus dem Haftwasser und dem Sickerwasser des Bodens, selten aus der über dem Grundwasserspiegel befindlichen Schicht capillar gehobenen W. und nur sehr selten aus dem Grundwasser selbst. Eine Grundwasserentziehung wird daher nur selten eine Vegetationsschädigung herbeiführen. Wird eine solche behauptet, so genügt eine sog. Schätzung von landwirtschaftlichen Sachverständigen nicht zur Feststellung des Schadens. Es ist vielmehr notwendig, entweder die tatsächlich festgestellten Erträge von der Wasserentziehung nicht betroffener benachbarter Gebiete von gleichem geologischen Bau mit denen der Gebiete mit abgesenktem Grundwasser unmittelbar zu vergleichen oder fest-

zustellen, ob die Pflanzenwurzelregion durch die Absenkung dem Bereich der Schicht mit capillar gehobenem W. entrückt ist. Für den Bergbau ist eine planmäßige Prüfung dieser Fragen von Bedeutung. (Glückauf **55**. 834—37. Okt. 1919. Münster.) Volhard.

D. J. Hissink, *Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im Boden. V. Einiges über die Bedeutung des Adsorptionsvermögens des Bodens für die Praxis.* (Vgl. Chem. Weekblad **16**. 1128; C. **1919**. III. 940.) Zur Klärung der teils unrichtigen Anschauungen wird an Hand von Beispielen und einer Konzentrationsisotherme der Begriff der Adsorption erläutert u. definiert als eine Konzentrationsveränderung in der Grenzfläche zweier Phasen. Im Erdboden bilden sich in den Grenzflächen chemische Verbb. der adsorbierten Kationen und der Humus-, bezw. Kieselsäuren. Je feiner verteilt die adsorbierenden Teilchen sind, umsomehr ähnelt die Adsorption einem rein chemischen Vorgang. Die Auswechselbarkeit der adsorbierten Basen, die fast momentan verläuft, wird durch die Annahme erklärt, daß die adsorbierenden Säuren nur teilweise mit den Basen gesättigt sind. Nach der Best. des Adsorptionsvermögens nach Knop findet man einen Teil der auswechselbaren und vielleicht einen Teil der freien Adsorption. Die scheinbare Adsorption der Phosphorsäure u. des Eisenoxyds wird erläutert. Der größte Nachdruck wird darauf gelegt, daß im Boden nicht die Salze, sondern nur die Kationen gebunden werden. Durch die Adsorptionskraft des Bodens wird der Säure-, bezw. Alkalitätsgrad desselben geregelt. (Kultur **31**. 14/1. 1920 [November 1919]. Groningen, Sep. v. Vf. 11 S.) Hartogh.

Em. Perrot, *Die Futterbohnenbäume der Canarischen Inseln.* Vf. verweist auf den in warmen Ländern aussichtsreichen Anbau einiger auf den Canarischen Inseln heimischer Pflanzen, Cytisus proliferus var. palmensis Christ oder Tagasaste, Cytisus stenopetalus Christ oder Gacia, und Cytisus pallidus oder weißer Gacia, die im Gegensatz zu anderen Arten frei von Cytisin sind. (Bull. Sciences Pharmacol. **26**. 353—54. August-Sept. 1919.) Manz.

Kurt Stern, *Kritisches zur Elektrokultur.* In letzter Zeit ist in vielen, namentlich ausländischen Zeitungen von außerordentlichen Ertragssteigerungen die Rede gewesen, die man durch elektrische Behandlung von Getreide und Gemüse erzielt haben will. Die Verss., das Pflanzenwachstum durch elektrische Ströme günstig zu beeinflussen, sind schon sehr alt (Abbé Bertholon: De l'électricité des végétaux 1783); Lemström brachte um 1900 die Frage wieder in Fluß (S. Lemström, Elektrokultur, Berlin 1902); Vf. weist daraufhin, daß die von Lemström u. anderen gerühmten Erfolge sich weder im Kaiser Wilhelm-Institut für Landwirtschaft in Bromberg durch Gerlach, noch in Dahlem durch ausgedehnte Versuchsreihen Hostermanns bestätigen ließen; wirklich einwandsfreie Beobachtungen über günstige Elektrokulturwrkgg. liegen zurzeit nicht vor. (Umschau **23**. 750—51. 15/1. 1919.) Volhard.

Alfred Gehring, *Düngung mit Kohlensäure.* Besprechung neuerer Arbeiten über Düngnng mit CO_2 (vgl. F. Riedel, Mitt. d. Dtsch. Landw. Ges. **1919**. Stück 32, 34, 35 und Tonind.-Ztg. **43**. 607; C. **1919**. III. 737). (Umschau **23**. 809—13. 6/12. 1919.) Kempe.

Emil von Skramlik, *Ein Gesetzentwurf für die Verwendung von Blausäure bei der Schädlingsbekämpfung.* Nach einer Besprechung des Wesens, der Vorzüge und der Gefahren des Blausäureverf. gibt Vf. Anregungen für gesetzliche Bestst., die das Eintreten von Unfällen bei der Ungeziefervertilgung mittels der Blausäurevergasung verhindern sollen. (Öff. Gesundheitspflege **4**. 380—93. Nov. 1919. Freiburg i. B., Hygien. Inst. d. Univ.) Borinski.

Schluß der Redaktion: den 2. Februar 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. **Nr. 9.** (Wiss. Teil.) **3. März.**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. **Hayduck**, *Professor Dr. Paul Wittelshöfer* †. (Dtsch. Essigind. **24**. 1. 2/1. — C. **1920**. I. 189.) RAMMSTEDT.

C. **Harries**, *Emil Fischers wissenschaftliche Arbeiten*. Zusammenfassende, kurze Darstellung der Hauptarbeiten des großen Forschers. (Naturwissenschaften **7**. 843 bis 860. 14/11. 1919. Berlin-Grunewald.) PFLÜCKE.

A. v. Weinberg, *Emil Fischers Tätigkeit während des Krieges*. Darst. der vielseitigen, fruchtbaren Tätigkeit des Forschers während der Kriegszeit. (Naturwissenschaften **7**. 868—73. 14/11. 1919. Frankfurt a. M.) PFLÜCKE.

Karl Scheel, *Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt*. Bericht über die Tätigkeit im Jahre 1918. (Naturwissenschaften **7**. 997—1002. 26/12. 1919. Berlin-Dahlem.) JUNG.

Paul Diergart, *Bausteine zu einer Etymologie chemischer Ausdrücke. I.* Der Vf. gibt aus seiner Sammlung der *etymologischen Herleitung chemischer Ausdrücke* eine Auswahl, um die Teilnahme der Chemiker an dieser Frage zu wecken. (Chem.-Ztg. **44**. 49—50. 15/1. Bonn.) JUNG.

W. Voigt, *Strukturtheorie und Kohäsionserscheinungen*. Es werden einige zum Teil ältere, zum Teil neue experimentelle Daten u. theoretische Betrachtungen zusammengestellt, die die quantitativen Verhältnisse bei Kohäsionserscheinungen betreffen, u. die geeignet erscheinen, die Probleme, die sich hier für die theoretische Verwendung der Krystallstruktur bieten, schärfer zu umreißen. Es werden Krystallschiebung und Transaktion, Spaltbarkeit und Zerreißungsfestigkeit in Betracht gezogen. Die Verss. werden an Steinsalzkrystallen vorgenommen. (Ann. der Physik [4] **60**. 638—72. 9/12. [29/7.] 1919.) BYK.

Frank W. Dodd, *Das unbegrenzte Atom*. Vf. verweist auf seine frühere Veröffentlichung (Engineering **99**. 311. 11/3. 1910) hierüber, die bereits alle die wesentlichen Punkte der neuen Theorie, die mit dem Namen EINSTEIN verknüpft ist, enthält. Vf. hat damals ausgeführt, daß ein sog. Atom wahrscheinlich ein bewegtes System ohne Grenzen ist, daß alle sog. Atome alle anderen einschließen, daß Licht u. strahlende Wärme usw. tatsächlich außerhalb liegende Teile der M.M. sind, von denen sie nach der bisherigen Annahme ausgehen sollten, und daß das ganze Universum etwas Unteilbares ist und als solches betrachtet werden muß. Vf. schließt weiter, daß, wenn kein Atom ein in sich abgeschlossenes Ganzes bildet, auch die At.-Geww. die relativen Eigenschaften der Elemente in keiner Beziehung darstellen können mit Ausnahme der Wrkg. der Schwerkraft; es müssen sich aber für jedes sog. Atom eines Elementes Zahlen finden lassen, die größer als das At.-Gew. und proportional der M. der sog. Atome sind. Vf. glaubt, für die Mehrzahl der Elemente solche Zahlen gefunden zu haben. Die näheren Ausführungen hierzu vgl. Original. (Engineering **108**. 649. 14/11. [8/11.] 1919. Birmingham.) RÜHLE.

Eduard Michel, *Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Komplexverbindungen*. Fortschrittsbericht über die Veröffentlichungen vom 1. Juli 1916 bis Ende Februar 1919 nach folgender Einteilung: Krystalle als Molekülverbb. und über die Rolle des Krystallwassers, Konstitution und Stabilität von Komplexverbb., Konstitution und optische Aktivität, Komplexe mit Amminen und verwandten Verbb.,

Komplexe mit Halogenverbb., Polysäuren, Komplexe mit organischen Verbb. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **15**. 53—88. 1/10. 1919.) Pflücke.

H. Baerwald, *Kurve der Atomvolumina.* (Vgl. Naturwissenschaften **7**. 694; C. **1919**. III. 802.) Vf. bemerkt, daß der in der vorangehenden Mitteilung ausgesprochene Gedanke bereits früher von St. Meyer (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa. 124) ausgesprochen worden ist. (Naturwissenschaften 7. 994. 19/12. [3/11.] 1919. Darmstadt.) Byk.

E. H. Büchner und **J. Kalff**, *von Weimarns Theorie des kolloidalen Zustandes.* Als wesentliches Resultat der Forschung auf dem Gebiete der Kolloide in den letzten Jahren kann man hinstellen, daß gar nicht zwischen kolloidalen und krystallinischen Stoffen zu unterscheiden ist, sondern zwischen dem kolloidalen und dem krystallinischen Zustand, den jede Substanz je nach den Bedingungen mehr oder weniger leicht annehmen kann. Die Bedingungen, unter denen der kolloidale Zustand eintritt, hat besonders Weimarn untersucht und seine Unterss. in dem Buche: „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ zusammengefaßt. Als theoretische Grundlage dient Weimarn dabei ein Gesetz, das er dasjenige der übereinstimmenden Zustände bei Krystallisationsprozessen nennt. Die Vff. beschäftigen sich hier hauptsächlich mit der theoretischen u. experimentellen Kritik dieses von Weimarn aufgestellten Gesetzes. Weimarn hat besonders mit $BaSO_4$ experimentiert und an diesem Salze die Bedingungen für den Übergang in den kolloidalen Zustand festgestellt. Weimarn selbst formuliert sein Gesetz folgendermaßen: In übereinstimmenden Zuständen ist die mittlere Größe der Krystalle, die die feste Phase bilden, für alle Stoffe gleich groß, in übereinstimmenden Zuständen ist das mittlere Gewicht der Krystalle gleich, in übereinstimmenden Zuständen ist die mittlere Zahl der Moleküle, aus denen die einzelnen Krystalle bestehen, die gleiche. Vff. bemängeln zunächst, daß in den einzelnen Teilgesetzen unter übereinstimmenden Zuständen nicht das Gleiche verstanden wird. Weimarn stellt eine Formel auf, die darauf hinauskommt, daß die Form des Nd. durch das Vielfache bedingt ist, um das die anwesende Stoffmenge die Menge übertrifft, die sich in dem gegebenen Volumen lösen kann. Man kann dies die spezifische Übersättigung nennen. Als bequemste Methode, einen Stoff in den kolloidalen Zustand zu bringen, haben Vff. bei ihren experimentellen Unterss. die von Weimarn angegebene benutzt, daß man die eine Lsg., welche die kolloidal zu fällende Substanz in Lsg. enthält, z. B. $BaCl_2$, in die andere Lsg., welche das Fällungsmittel (etwa Na_2SO_4) enthält, in Tropfenform einbringt. Der Tropfen überzieht sich dabei mit einer durchsichtigen Haut der kolloidalen Substanz. Nach der Fällung geht dann allmählich der kolloidale Zustand in den grobkrystallinischen über. In ähnlicher Weise haben Vff. $CaSO_4$ aus CaJ_2 und $(NH_4)_2SO_4$ dargestellt, BaF_2 aus BaJ_2 und NH_4F, $(COO)_2Ba$ aus $(COONH_4)_2$ und $BaBr_2$, $(COO)_2Ca$ aus $(COONH_4)_2$ u. CaJ_2, $MnCO_3$ aus $MnSO_4$ und Na_2CO_3, $Ba(NO_3)_2$ aus $BaBr_2$ und HNO_3. Bei allen diesen Salzkombinationen ergeben sich vollständig durchsichtige Tropfen, die längere Zeit als solche bestehen bleiben. Die Werte der Nd.-Koeffizienten in diesen Fällen stehen im flagranten Gegensatz zu den Forderungen der Theorie von Weimarn. Ebensowenig stimmen hiermit die Resultate, die Vff. an einer anderen aus $AgCl$, $AgBr$, AgJ, PbJ_2 bestehenden Gruppe von Ndd. erhalten haben. Eine dritte Gruppe $PbSO_4$, $PbBr_2$, Ag_2SO_4, $KClO_3$, $AgNO_3$ ließ sich nicht in Form klarer Gele herstellen. Die Abweichungen von der Formel von Weimarn sind so groß, daß diese alle Bedeutung verliert. Natürlich ist die Konz. der Lsg. für die Form des Nd. von Bedeutung, aber die Beziehung zwischen beiden ist jedenfalls nicht so einfach, wie Weimarn annimmt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 145—55. 28/6. 1919. Amsterdam, Anorg.-Chem. Lab. d. Univ.) Byk.

A. Smits, **G. L. C. La Bastide** und **Th. de Crauw**, *Über die Erscheinung der*

anodischen Polarisation. II. (Vgl. Smits, la Bastide u. van den Andel, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1253; C. **1920**. I. 142.) Das Potential von *Ni* durchläuft nach Polarisation in einer Lsg. von $NiSO_4$ ein Minimum. Um der Erscheinung näher nachzugehen, haben Vff. sie photographisch aufgenommen, wobei das Metall in eine Lsg. von $NiCl_2$ tauchte. Dabei kam das Minimum ebenfalls sehr deutlich zum Vorschein. Die Erscheinung verläuft viel schneller als bei Anwendung von $NiSO_4$, u. zwar infolge der positiv katalytischen Wrkg. der Cl-Ionen. Dann wurde die Ni-Lsg. in einer H_2-Atmosphäre einige Zeit mit bei niedriger Temp. dargestelltem, feinverteiltem Ni erhitzt, wobei die Erscheinung vollständig verschwindet. Man kann das Spiegelbild der Erscheinung erwarten, wenn man das Fe in einer Ferro-Ferri-Salzlsg. zur Kathode macht. Die so zu erwartende Erscheinung der kathodischen Polarisation besteht darin, daß das Potential des Fe bei Stromunterbrechung nach kathodischer Polarisation ein Maximum durchlaufen soll. Die photographische Aufnahme des Potentialverlaufes in diesem Falle scheint die Voraussage zu bestätigen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 141—44. 28/6. [27/6.] 1919. Amsterdam, Lab. f. allg. u. anorg. Chem. d. Univ.) Byk.

Rudolf Ladenburg, *Die Elektronenanordnung in den Elementen der großen Perioden.* (Vgl. W. Kossel, Naturwissenschaften **7**. 339; C. **1919**. III. 83.) Die Elektronenanordnung von Kossel gibt bis zum Sc sehr befriedigende Resultate. Für Elemente mit höherem Atomgewichte aber muß sie durch eine andere ersetzt werden, da sie eine bestimmte vorherrschende Wertigkeit voraussetzt, während die Elemente vom Ti bis zum Zn u. vom Zr bis zum Cd eine ganze Anzahl fließender, ineinander übergehender Wertigkeiten besitzen und auch die Maximalvalenz, soweit von einer solchen die Rede sein kann, von Element zu Element nicht ansteigt, sondern konstant bleibt. Parallel mit dieser Änderung der chemischen Eigenschaften treten hier besondere physikalische Eigenschaften auf, nämlich beim Magnetismus der Elemente und der Farbe der elementaren Ionen. Beide Eigenschaften beziehen sich auf Zustände, in denen die leicht abtrennbaren äußersten Valenzelektronen bereits abgegeben sind. Dieselben Elemente, die die kleinen Werte der Atomvolumina besitzen u. paramagnetisch sind, bilden gefärbte positiv geladene Ionen, und zwar sowohl in den fl. Lsgg. wie in den gefärbten Gläsern und Edelsteinen. Vf. gibt, um die Sonderstellung der genannten Reihen von Elementen zu berücksichtigen, allen Elementen vom Ti bis Zn, sowie von Y bis Cd mit Ausnahme von Cu und von Ag je die gleiche Elektronenzahl 2 der Außenschale des Atoms. Dadurch wird erreicht, daß der gemeinsame metallische Charakter der Mehrzahl dieser Elemente und die Tatsache zum Ausdruck kommen, daß sie mindestens zweiwertig positiv in ihren heteropolaren Verbb. wirken. Die scharfen Maxima der Atomvolumina der Alkalimetalle fordern, daß regelmäßig bei ihnen, aber auch erst dort eine neue Elektronenschale beginnt, sicherlich nicht bei den Elementen Cu, Ag, Au, deren Atomvolumina in der Nähe der Minima liegen und sich von den Nachbarelementen kaum unterscheiden. Die neu hinzutretenden Elektronen der Elemente Ti, V, Cr usw. müssen zwar ins Innere der äußersten Schale wandern, sollen aber eine Zwischenschale zwischen den beiden bisher äußersten Schalen bilden, indem sie sich an den chemischen Rkk. ähnlich wie die Elektronen der äußersten Schale beteiligen können, übrigens aber mehr Bewegungsfreiheit besitzen als diese und auch einzeln abtrennbar sein sollen. Dadurch kommt zugleich die wechselnde Valenz dieser Elemente zum Ausdruck. Bei Zn, sowie entsprechend beim Cd, wobei Elektronenzahl dieser Zwischenschale bereits auf 10 angewachsen ist, soll eine ähnliche stabile Anordnung wie beim Edelgas erreicht sein, so daß aus der Zwischenschale keine Elektronen im Austausch mit anderen Atomen abgegeben werden können. Von Ga bezw. In ab treten die neue Elektronen gerade

wie in den kleinen Perioden wieder in die Außenringschalen, die in den betreffenden Edelgasen (Kr und Xe) wieder auf die Zahl von 8 Elektronen kommen. Die angenommenen Zwischenschalen tragen gleichzeitig zum Verständnis der Beziehung zwischen der Farbe der Ionen und dem periodischen System bei. Dabei wird angenommen, daß die Elektronen der Zwischenschale, solange sie unvollständig ist, d. h. weniger als 10 Elektronen besitzt, durch die im sichtbaren Licht enthaltene Energie leichter verschiebbar sind, also nach der Bohrschen Vorstellung über Emission u. Absorption unter Aufnahme der betreffenden Energie auf eine Quantenbahn größerer Energie springen. Absorption im Ultraviolett müßte dann von den Elektronen anderer vollständiger Schalen herrühren. Wenn zwischen der im Sichtbaren liegenden Farbe der Ionen und ihren wechselnden Valenzbestätigungen Analogien behauptet werden, insofern beide auf der geringeren Bindungsfestigkeit der Elektronen der unvollkommenen Zwischenschale beruhen sollen, so ist eine vollständige Übereinstimmung beider Eigenschaften nicht zu erwarten. Der Zusammenhang zwischen Färbung und Verb.-B. entsteht durch die Energiewerte, deren es einerseits zum Vorgang der Lichtabsorption, andererseits zur B. einer anderen Verbindungsstufe bedarf. Diese Energiewerte stehen zueinander in ähnlicher Beziehung wie das Resonanzpotential und die Ionisierungsspannung bei den Linienspektren der Metalle. Doch kommen zweifellos auch gefärbte Verbb. ohne Zwischenschale vor, bei denen also die Elektronen durch andere Einflüsse leicht beweglich geworden sind. Die Übereinstimmung der Ionenfarbe und des Paramagnetismus im periodischen System führt zu der Annahme, daß die Elektronen der Zwischenschale auch für diesen verantwortlich zu machen sind, wenn wir den Vorgang selbst auch heute noch nicht kennen. Noch weniger kann man darüber aussagen, wodurch die Elektronen der ferromagnetischen Metalle ausgezeichnet sind. Die Elektronenanordnung des Vfs. bringt diese Eigenschaft garnicht zum Ausdruck. Sie stellt nur einen ersten Vers. dar und bedarf vielfach der Verfeinerung u. Verbesserung. Vf. bespricht im einzelnen die bekannten Tatsachen über Farbe der Ionen vom Standpunkte seiner Auffassung aus. (Naturwissenschaften **8**. 5—11. 2/1. Breslau.) Byk.

William Cudmore Mc Cullagh Lewis, *Studien über Katalyse.* Teil XI. *Das Le Chatelier-Braunsche Prinzip vom Standpunkt der Strahlungshypothese aus betrachtet.* (Teil X: Journ. Chem. Soc. London **115**. 182; C. **1919**. III. 472.) Aus den Unterschieden der Strahlungsdichten bei zwei benachbarten Tempp. der verschwindenden und entstehenden Stoffe eines Gleichgewichts ergeben sich Folgerungen, die im Einklang stehen mit dem Satz von Le Chatrlier-Braun. Die *Strahlungshypothese* führt also hinsichtlich der *Verschiebung eines Gleichgewichts* durch Änderung der Temp. zu demselben Ergebnis wie die Thermodynamik, ohne in ihrem Ansatz irgendwelche thermodynamischen Voraussetzungen zu benutzen. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 710—12. Juni [29/5.] 1919. Liverpool, Univ. Muspratt Lab. of Physical and Elektrochem.) Franz.

W. Wien, *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome und der Dämpfung der Spektrallinien. I.* Die Messung der Leuchtdauer der in den Kanalstrahlen bewegten Atome ist ausführbar, wenn es sich vermeiden läßt, daß sie durch Zusammenstöße mit ruhenden Molekülen immer wieder neu zum Leuchten erregt werden. Kann man die Kanalstrahlen aus einem Raum hohen Druckes in einen solchen von niedrigem Druck, wo die Lichterregung durch Zusammenstöße nicht mehr in Betracht kommt, übertreten lassen, so müssen die fliegenden Atome auf ihrer Bahn allmählich ihre Lichtenergie verlieren u. zu leuchten aufhören. Aus der Intensitätsabnahme des von diesen Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes in Verb. mit der Geschwindigkeit muß sich die Dämpfung der Lichtschwingungen berechnen lassen. Durch die Gaedesche Diffusionspumpe war es möglich, die besprochenen Be-

dingungen zu erfüllen. Als Vorpumpe für die zehn benutzten Diffusionspumpen diente eine rotierende Hg-Luftpumpe, während als Vorpumpe für die letztere eine Kapselpumpe verwendet wurde. Bei einem Spalt von 0,1 mm Breite zum Durchlaß der Kanalstrahlen ging der Druck im Beobachtungsraum auf 0,0004 bei 4000 Volt Spannung zurück, so daß dann der Druck im Beobachtungsraum unter einem Prozent des Druckes im Entladungsraum lag. Bei diesem Spalt war jedoch der Kanalstrahl für manche Beobachtungen zu lichtschwach, so daß dann der breitere Spalt von 0,25 mm angewendet werden mußte. Wenn ein Kanalstrahl aus dem Spalt in den stark verd. Raum eintritt, nimmt seine Helligkeit schnell ab. Die in den Raum niedrigen Druckes eintretenden Atome klingen schnell ab. Der Druck des Hg-Dampfes wurde durch Eintauchen eines Teils der zu den Pumpen und dem Manometer führenden Leitungen in feste CO_2 verringert. Eine vollständige Beseitigung gelang nicht, obwohl die Röhre, sobald die Kühlung fortgenommen war, mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt wurde. Die stärkeren Hg-Linien erscheinen auf den Spektrogrammen manchmal kaum angedeutet, manchmal stärker, nur selten gar nicht. Die Aufgabe besteht darin, quantitativ zu bestimmen, wie die Intensität des von den allmählich abklingenden Atomen ausgesandten Lichtes abnimmt. Diese Messung ist für die einzelnen Spektrallinien einzeln vorzunehmen um festzustellen, wie die Dämpfung der lichtaussendenden Atome von der Wellenlänge abhängt. Die Schwierigkeit liegt in der geringen Lichtstärke des Strahles. Es mußte daher vor allem auf die Lichtstärke der spektroskopischen Anordnung Bedacht genommen werden. Es wurde ein Quarzspektrograph vom Öffnungsverhältnis 1 : 5 benutzt. Er hat besonders den Vorteil der geringen Absorption, die bei Flintgläsern namentlich im Blau beträchtlich ist. Durch eine achromatische Linse wurde der Strahl am Ort des Spaltes abgebildet u. so ein Bild des Strahles für jede Spektrallinie erhalten. Die Ermittlung des Intensitätsabfalls aus den photographischen Schwärzungen hat den Nachteil, daß diese dem Abfall der Lichtintensität entsprechend sehr stark abnehmen, so daß sie teils größer, teils kleiner sind als die Normalschwärzung. Vf. zog deshalb eine Methode vor, bei der man von der Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Schwärzung und Intensität unabhängig ist. Die Ausmessung des Schwärzungsabfalls geschah mit dem Hartmannschen Mikrophotometer. Bei der endgültigen Versuchsanordnung tritt der Kanalstrahl aus einer Messingröhre, die in der Richtung des Spaltes zwei Ausschnitte hat, die mit ebenen Quarzplatten verschlossen sind. Hierdurch wird die Abbildung des Kanalstrahls schon verbessert. Um jedoch alle unnötigen Lichtverluste zu vermeiden, wird der Kanalstrahl selbst als Spalt benutzt und der Kollimator so nahe an die Röhre geschoben, daß der Kanalstrahl sich im Brennpunkt der Kollimatorlinse befindet. Der Spalt mit dem Absorptionstrog wird hinter der Kanalstrahlenröhre so aufgestellt, daß das Spaltbild durch eine achromatische Linse am Ort des Kanalstrahles abgebildet wird. Auf der photographischen Platte erscheint dann für jede Spektrallinie ein Bild des Kanalstrahles und daneben ein Bild des Spaltes. Um die von der Vergleichslichtquelle erzeugten Spektrallinien mit denen der Kanalstrahlen vergleichen zu können und auf die Abnahme der Lichtintensitäten zu schließen, muß zunächst eine Anzahl von Prüfungen der Apparatur vorgenommen werden. Z. B. muß ohne Trog die Schwärzung auf der ganzen Länge der Spektrallinien gleich groß sein. Die Auswertung der Schwärzungskurven macht Vf. von den besonderen Eigenschaften einer photographischen Platte unabhängig. Der Verlauf des Schwärzungsabfalls in den verschiedenen Spektrallinien wird charakterisiert, besonders der Hg-Linien in den verschiedenen Kanalstrahlen. *Wasserstoff:* In den Abklingungszeiten der einzelnen Linien H_α, H_β u. H_γ bestehen keine merklichen Unterschiede. Auch ist die Dämpfungskonstante von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen unabhängig. Der absol. Wert

per Dämpfungskonstante stimmt bei H_α sehr nahe mit dem aus der Elektronentheorie berechneten Werte überein, daher nicht bei H_β und H_γ. Denn die Elektronentheorie liefert für die einzelnen Linien verschiedene Dämpfungskonstanten. Außer H boten Aussichten für die Best. der Abklingungskonstante nur solche Gase, die in den Kanalstrahlen merkliche Dopplerverschiebungen zeigen, wie O_2. Die Ergebnisse bei O_2 waren denen bei H_2 sehr ähnlich. Der Schwärzungsabfall ist hier an fast allen gemessenen Linien 464,8, 442, 437, 419, 407, 395 der gleiche. Nur bei 375 tritt ein steilerer Abfall ein. Die Dämpfungskonstante ergibt sich ebenfalls sehr nahe gleich derjenigen der H-Linien, nämlich zu $6,55 \cdot 10^7$ Sek^{-1}. Vf. erörtert auch die Beziehung seiner Resultate zu einer von Bohr gegebenen Theorie (Dän. Akad. d. Wissensch. **8**. IV. 1. Teil I u. II) der Ausstrahlung. (Ann. der Physik [4] **60**. 597—637. 9/12. [18/6.] 1919. Würzburg, Physikal. Inst. der Univ.) Byk.

Karl W. Rosenmund, *Katalyse.* Fortschrittsbericht über die Veröffentlichungen der Jahre 1914—1918 folgender Einteilung: Theorie der katalytischen Erscheinungen und Oxydationskatalysen, Reduktionskatalyse, Kondensationskatalyse, Patente etc. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **15**. 41—52. 1/10. 1919.) Pflücke.

B. Anorganische Chemie.

Francis Lawry Usher und **Ramavenkatasubbier Venkateswaran**, *Das Potential einer Stickstoffelektrode.* In der Zelle $^1/_{10}$-n. HgCl | $^1/_{100}$-n. KCl | $^1/_{100}$-n. NaN_3 | N_2Pt erweist sich die N-Elektrode bei 30° zu etwa 0,4 Volt negativ gegen HgCl; hiernach ist es unmöglich, daß N umkehrbar N_3'-Ionen gibt. Da der N während der Elektrolyse elektromotorisch aktiv ist, ist es wahrscheinlich, daß er im Augenblick des Freiwerdens in einer vom gewöhnlichen N verschiedenen, aber sehr schnell in diesen übergehenden Form vorliegt. Verss., einen Pt-Draht in Azidlsg. anodisch zu polarisieren, ergaben Potentiale der N-Elektrode, die mit der angewandten Spannung zunahmen, außerdem aber von der Stromdichte abhingen, u. zwar nahm die Geschwindigkeit der Potentialsteigerung mit wachsender Stromdichte ab. Die Elektrode ist also, auch wenn N lebhaft entwickelt wird, ungesättigt, was nur so erklärt werden kann, daß aus N_3' eine schnell verschwindende *aktive Form des Stickstoffs* entsteht (vgl. Browne, Lundell, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 435; C. **1909**. I. 1688). Setzt man die Bildungsgeschwindigkeit des aktiven N proportional zur Stromdichte und die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional zur Konz., die durch das Potential bestimmt wird, so läßt sich der Zusammenhang zwischen Stromdichte und EMK. in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten berechnen. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 613—18. Juni [3/3.] 1919. Bangalore, Indien, Central College.) Franz.

Rudolf Ernst, *Die Stickstoffspaltung.* Der Vf. bespricht die Unterss. Rutherfords (Philos. Magazine [6] **37**. 537; C. **1919**. III. 481), die zur Hypothese des Zerfalls von N in 3He + 2H geführt haben. Rutherford folgert sie aus dem abnormen Verhalten des Stickstoffs beim Durchgang von α-Strahlen, wobei Scintillationen auftreten, deren Reichweite denen des H entspricht. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **22**. 186—88. 15/12. 1919. Wien.) Jung.

Cecil H. Desch, *Die Erstarrung von Metallen aus dem flüssigen Zustande.* In dem vorliegenden vorläufigen Berichte werden die Form der Krystallkörner, ihr schaumiges Gefüge, sowie die Erstarrung von Fll., die ein zellenartiges Gefüge zeigen, erörtert. Es zeigte sich, daß die Oberflächenspannung von großer Bedeutung für die Form der Krystalle in einem erstarrenden Metalle ist, u. daß die Krystallkörner die Neigung haben, die Gestalt von Schaumzellen anzunehmen. Wenngleich diese Feststellung mit der Hypothese, daß solche Zellen auch tatsächlich gebildet werden, übereinstimmt, so ist sie doch keineswegs dafür beweisend, da sie gleichzeitig

auch der Annahme der Erstarrung der Metalle von einem Kerne aus nicht widerspricht, wobei die Oberflächenspannung im Zusammenwirken mit der die Krystallkohäsion bedingenden Kraft die Oberflächengrenzen der Krystalle bildet. Die Unterss. über diese Zellbildungen haben dargetan, daß örtliche Unterschiede der Temp., die die Theorie erfordert, auch tatsächlich bestehen, daß diese aber im Widerspruche zu den Angaben verschiedener Autoren für die Erstarrung der üblichen Metallmassen ohne Bedeutung sind. Ihre Einw. auf die Erstarrung dünner Schichten Metalls bleibt noch zu betrachten übrig. (Engineering **108**. 612—15. 7/11. [11/9.] 1919. Glasgow, Royal Technical College.) Rühle.

P. A. van der Harst, *Beobachtungen über die Spektren von Zinn, Blei, Antimon und Wismut im Magnetfeld.* An 35 *Sn*-, 23 *Pb*-, 27 *Sb*-, 16 *Bi*-Linien wird der Zeemansche Effekt gemessen. Eine Beziehung zwischen der Aufspaltung und den Seriengesetzen der Linien wurde nicht gefunden. Die Aufspaltungen lagen regelmäßig verteilt zwischen dem 1- und dem $1^1/_2$-fachen der n. Aufspaltung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 170—82. 28/6. 1919.) Byk.

J. E. Stead, *Die ternären Legierungen von Zinn-Antimon-Arsen.* Nach kurzer Wiedergabe einer früheren Veröffentlichung (Journ. Soc. Chem. Ind. **16**. 200. C. **97**. I. 1177) über Sn-Sb-, Sn-As- und Sn-P-Legierungen erörtert Vf. an Hand von zahlreichen Abbildungen die Verhältnisse bei den ternären Legierungen Sn-Sb-As. Die beste Krystallisation wurde erreicht bei einem Gehalt an Sn von 70—85%, Sb 18—25%, As 4—5%. Die Legierung Sn 70%, Sb 25% As 5% zeigte als Punkt der beginnenden Krystallisation 440°, eine Verzögerung der Abkühlung trat bei 320—325° ein, und die Erstarrung der eutektischen Mischung geschah bei 244,9°. Der gleiche E. der eutektischen Mischung wurde auch bei den anderen, ähnlich zusammengesetzten Sn-Sb-As-Legierungen beobachtet; da er praktisch mit dem der Sn-Sb-Legierungen zusammenfällt, war anzunehmen, daß alle diese eutektischen Mischungen gleich zusammengesetzt und frei von As sind; dies konnte bestätigt werden. Die Krystallform ist abhängig von der Zus. der Legierung; man kann kubische Formen, rhombische Platten und sphärische Formen unterscheiden. Während eine Legierung mit 73% Sn, 25% Sb und 2% As kubische Krystalle der Zus. 56,5% Sn, 39,5% Sb und 4,0% As gab, entstanden bei einer Legierung mit 72,5% Sn, 25,0% Sb und 2,5% As bereits sphärisch gekrümmte Krystalle der Zus. 50,7% Sn, 43,0% Sb, 6,3% As. Andererseits gingen die bei den Legierungen mit 95,0 und 91,0% Sn, und entsprechend 0 und 4,0% Sb und je 5,0% As gebildeten rhombischen Platten bei den Legierungen mit 86,5 und 85,0% Sn, u. entsprechend 8,5 u. 10% Sb und je 5,0% As in sphärische Krystalle über. Am interessantesten ist die Legierung mit 85% Sn, 14,35% Sb und 1,65% As, die in den obersten zuerst erstarrten Schichten sphärische Krystalle von höchstem As-Gehalte zeigt; dann folgen kleine sphärische Formen mit weniger As, dann kubische Krystalle und schließlich die erstarrte eutektische Mischung. Wegen der weiteren Ausführungen ist das Original einzusehen.

Im Anschlusse werden einige zusammenfassende Bemerkungen von **L. J. Spencer** über gebogene Krystalle in Mineralien gegeben. (Engineering **108**. 663—67. 14/11. [24/9.*] 1919.) Rühle.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Gaubert, *Über die Mineralien des Sandsteins von Segalas (Tunis).* Der sehr zerreibliche, feinkörnige, durch Kalkstein, etwas Ton und Limonit verkittete Sandstein, aus dem man wiederholt Gold zu gewinnen versucht hat, ist ausgezeichnet durch einen großen Gehalt an schweren und harten Mineralien und durch die Ggw. von elementaren Metallen. Da die Mineralkörnchen sehr klein

sind, höchstens $^1/_5$ mm lang, so können sie nur durch schwere Fll. getrennt werden. Folgende Mineralien wurden festgestellt und untersucht: Quarz, Zirkon, Kassiterit, Rutil, Turmalin, Granat, Glimmer, Hornblende, Spinell, Limonit, Hämatit, Ilmenit, Magnetit, Kupfer, Silber. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 33—38. [14/2. 1918.*].) Bister.

Bertram Blount und **James Harry Sequeira**, *„Blue John" und andere Formen des Fluorits.* Blue John, eine blaue *Flußspat*varietät von Castleton (Derbyshire), zeigt in seiner Zus.: CaF_2 99,69%, $Al_2(Fe_2)O_3$ 0,048%, MgO 0,006%, S (Spuren), P 0,09%, kaum merkbare Abweichungen von der weißen Form desselben Lagers. Da Mn in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist, liegt die Vermutung nahe, daß die Farbe wohl durch organische Farbstoffe tierischen Ursprungs verursacht sein dürfte. Es wurde deshalb feingepulverter blauer Flußspat nach Extraktion mit Chlf. u. Toluol, die 0,11, bezw. 0,04% eines Öles lösten, verbrannt, wobei 0,046% C gefunden wurden, so daß die Menge der organischen Beimengung nur sehr klein sein kann. Der verbrannte Flußspat war farblos. Die eingeschlossenen Gase sind dieselben, die man auch sonst in dekrepitierenden Mineralien findet. Verss. mit Radium- und X-Strahlen, gegen welche sich die verschiedenen Flußspatvarietäten wie Glas verhalten, ergaben, daß die Färbungen der Flußspate nicht durch radioaktive Wrkgg. entstehen. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 705—9. Juni [7/4.] 1919. Westminster, S. W. 1, 76, York Street.) Franz.

A. Lacroix, *Das Pyritlager in der Kontaktzone des Granits von Chizeuil (Departement Saône und Loire) und seine metamorphen Gesteine.* Das große Granitmassiv von Luzy ist südöstlich von Bourbon-Lancy im Kontakt mit Quarziten. Westlich des Dorfes Chizeuil steht ein ehemals abgebautes, aus Limonit bestehendes Eisenerzlager zu Tage an, das den Eisernen Hut des jetzt ausgebeuteten Pyritlagers bildet. Der Pyrit findet sich als Imprägnation im Quarzit, in Gesellschaft von Erubescit, Chalcopyrit und Panabas, die zum Teil in Covellit umgewandelt sind. In einem der Schächte ist ein auffälliges Gestein gefunden worden, bestehend aus Pyrit, den diesen begleitenden genannten Sulfiden, Pyrophyllit, Kaolinit, Andalusit, Diaspor Corindon, Rutil und Svanbergit, in sehr wechselnden Verhältnissen. Die Mineralien, die, bis auf den Pyrit, Covellit und Svanbergit, milchig weiß gefärbt sind und daher dem Gestein ein sehr ungewöhnliches Aussehen verleihen, werden einzeln eingehend beschrieben. Besonders interessant ist das V. des klaren gelben *Svanbergits*, der bisher nur bei Hörrsjöberg in Wermland und bei Westanå in Scanie (Schweden) gefunden war. Die krystallographischen und opt. Konstanten werden angegeben, die chemische Analyse konnte nur qualitativ durchgeführt werden. Der Svanbergit von Chizeuil ist, wie der schwedische, ein Strontiumsulfophosphat mit Ca-Gehalt. — Das Gestein ist durch Metamorphose des Tonschiefers entstanden infolge Kontakts mit dem Granit, und die Entstehung des Pyrits hat gleichzeitig mit dem Metamorphosierungsvorgange stattgefunden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 14—21. [10/1. 1918.*].) Bister.

A. Gerke, *Der Toneisensteinbergbau bei Czenstochau.* Vf. bespricht die polnischen Eisenerzlagerstätten und ihre wirtschaftliche Bedeutung, insbesondere den Czenstochauer Toneisensteinbergbau: Verbreitung der Erzablagerung, stratigraphische Verhältnisse, tektonische Verhältnisse, das Deckgebirge und die erzführenden Schichten und schließlich die Erze selbst, deren Ausbildung sehr mannigfaltig ist. Die knollenförmigen Erze sind rund oder eiförmig; ihre Abmessung ist sehr verschieden; die Dicke schwankt zwischen 5 und 15 cm. Der Eisengehalt beläuft sich auf 16—38%, der Kalkgehalt auf 3—5%, der Glühverlust auf etwa 28% und der Rückstand auf 9—23%. Die bankförmigen Erze enthalten 8—36% Fe; der Glühverlust beträgt 15—31%, der Rückstand 7—47%. Aus Erzschichten stammendes Erz weist etwa 27—35% Fe und 12—39% Rückstände, Roherz aus Erzlager

14—45% Fe und 11—44% Rückstände auf. Der Eisengehalt bei den Erzbänken schwankt nur unerheblich; er ist im Durchschnitt auf 25—32% zu veranschlagen. Mn und P sind nur in geringen Mengen, Cu und S nur in Spuren vorhanden. Vf. verbreitet sich dann weiterhin über den Bergbaubetrieb (allgemeine Verhältnisse der Gruben, die Voraussetzung für die Bauwürdigkeit der Erze, den Tagebau- u. Tiefbaubetrieb, der Betrieb über Tage, Arbeiterverhältnisse) und macht schließlich Vorschläge zur Abänderung des Betriebs (mechanische Abraumgewinnung im Tagebau-, Schrämmaschinen im Tiefbaubetrieb). (Glückauf **55**. 977—85. 13/12. 997 bis 1005. 20/12. 1017—22. 27/12. 1919. Neuweißstein.) ROSENTHAL.

Geo H. Ashley, *Schwefel in der Kohle vom geologischen Standpunkt.* Der Anthrazit von Rhode Island enthält weniger als 0,1% S, gewisse Kohlen Colorados 0,2% S in der Trockensubstanz, während bituminöse Kohlen selten unter, meistens über 0,4% S enthalten. Vf. bespricht mit Hinweis auf die Arbeiten von PARR (vgl. Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2041; C. **1920**. II. 306) kurz die verschiedenen Formen des S in der Kohle u. eingehender 5 verschiedene Formen des Pyrits, die in Kohlen beobachtet worden sind. Anschließend daran wird die mögliche Entstehungsweise dieser verschiedenen Pyritformen kurz erörtert. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2074—79. Sept. 1919.) DITZ.

D. Organische Chemie.

Walter Mason und **Richard Vernon Wheeler**, *Die Ausbreitung der Flamme in Gemischen von Acetylen und Luft.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **115**. 81; C. **1919**. III. 213.) Die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenausbreitung in *Acetylen-Luftgemischen* (vgl. HAWARD, SASTRY, Journ. Chem. Soc. London **111**. 841; C. **1918**. I. 818) wurde mittels Filmaufnahmen in horizontalen, verschieden weiten Röhren gemessen, die zwecks Vermeidung einer Explosionswelle nicht viel länger als 150 cm lang sein sollen. Die untere Grenze der Entflammbarkeit liegt bei 2,7% Acetylen, die obere ist wegen der exothermischen Zers. des Acetylens unbestimmt. In der folgenden Übersicht findet man die größten, an Gemischen mit 9,5% C_2H_2 erhaltenen Geschwindigkeiten, neben die die größten Geschwindigkeiten im Methan-Luftgemisch mit 9,5% CH_4 gesetzt sind:

Röhrendurchmesser in mm . . .	25	50	90
Geschwindigkeit in cm	285 (67)	315 (93)	335 (105).

Von den übrigen Ergebnissen seien die folgenden mitgeteilt, wobei in der obersten Zeile die % C_2H_2, in der ersten Spalte die Röhrendurchmesser in mm stehen, während die Geschwindigkeiten in cm/sec. ausgedrückt sind:

	2,75	3,45	6,10	7,00	10,35	10,55	13,25	15,10	15,30	16,00	18,20
12,5	—	25	158	—	260	—	115	70	—	60	—
25	—	41	172	—	278	—	145	78	—	68	—
50	—	60	205	—	304	—	175	85	—	72	60
90	40	—	—	265	—	320	220	—	84	—	70

Die Lichtbilder zeigen Schwingungen der Flamme, die mit den Schwingungszahlen der Grundtöne der benutzten Röhren übereinstimmen. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 578—87. Juni. [8/5.] 1919. Eskmeals, Cumberland.) FRANZ.

P. Spica, *Über Dichlordiäthylsulfid.* Diese von den Deutschen im Kriege zur Füllung von Gasgranaten in Mischung mit l. flüchtigen Substanzen, Bzl. oder Chlorbenzol benutzte Verb. hat nach seiner ersten Anwendung auf dem Schlachtfelde bei Ypern den Namen *Yprit* erhalten. Farblose, schwach nach Knoblauch riechende Fl. $D.^{15}$ 1,275, Kp. 215—217° unter Zers. und Entw. von HCl-Gas, $Kp._{200-250}$ 180 bis 185°, in Kältegemisch zu langen weißen, seidenglänzenden Nadeln, F. 10—11° erstarrend. Swl. in W., l. in den üblichen organischen Solvenzien. Lsgg. in W. und A. schwach sauer. Beim Kochen mit W. zerfällt sie in HCl und *Thiodiglykol*

Wird energisch von Oxydationsmitteln angegriffen. Perhydrol in Eg. führt zunächst in *Dichlordiäthylsulfoxyd*, F. 50—52°, dann in das zugehörige *Dichlordiäthylsulfon*, F. 110°, über.

$$S<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\\ CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\end{matrix} \longrightarrow OS<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\\ CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\end{matrix} \longrightarrow O_2S<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\\ CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\end{matrix}$$

Die Dämpfe des Sulfids wirken auf Haut und Schleimhäute stark reizend und blasenziehend, das nicht flüchtige Sulfon ist ohne solche Wrkg., während das Sulfoxyd in feiner Verteilung mit den Dämpfen seiner Lösungsmittel vor allem auf Auge und Haut einwirkt. — Zum Nachweis des Yprits dienen folgende Rkk.: $KMnO_4$ wird entfärbt, β-Naphthol wird in alkoh. Lsg. getrübt, KJ führt in unl. *Dijoddiäthylsulfid*, farblose Krystalle, über, Natriumplatinjodidpapier wird über Purpurrot schließlich blau gefärbt. Der Schwefelanteil läßt sich leicht durch Jodstärkepapier, der Chloranteil mit Kongorotpapier durch Erwärmen mit H_2SO_4 auf 55° nachweisen. Leitet man yprithaltige Luft durch H_2O_2, so trübt sich die Fl. im Sinne obiger Gleichung, leitet man durch Na_2S-Lsg., so fällt weißes *Diäthylendisulfid* aus. (Boll. Chim. Farm. **58**. 361—63. 30/9. 1919. [10/12. 1918.] Bologna.) Grimme.

Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren.* Teil XI. *Das Vorkommen von 1,3-Addition an die normale Form.* (Teil X.: Journ. Chem. Soc. London **103**. 1752; C. **1914**. I. 129.) Während der cis-labile β-Methylglutaconsäureester in normaler Weise Brom oder Cyanessigester in 1,2-Stellung addiert, konnte eine derartige Addition an den stabilen normalen Ester, $CO_2C_2H_5\cdot CH(—)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(—)\cdot CO_2C_2H_5$, die in 1,3-Stellung erfolgen müßte, bisher nicht bewirkt werden. Es hat sich nun herausgestellt, daß unter geeigneten Bedingungen, allerdings nur in geringer Ausbeute, durch Anlagerung von Cyanessigester an den stabilen Ester α-Cyan-γ-methylbutan-α,β,δ-tricarbonsäureäthylester, $CO_2C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2C_2H_5$, erhalten werden kann, dessen Konstitution durch Hydrolyse zu γ-Methylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Hope, Perkin, Journ. Chem. Soc. London **99**. 762; C. **1911**. I. 1746) bewiesen wird, und dessen B. die Konstitution der normalen Form des Esters beweist. Durch mehrjährige Einw. von Licht wird der cis-labile Ester zum Teil in die normale Form verwandelt.

Experimentelles. *α-Cyan-γ-methylbutan-α,β,δ-tricarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{23}O_6N$, aus 42 g normalem β-Methylglutaconsäureäthylester und Natriumcyanessigester (94 g Ester und 9,7 g Na in 110 g A.) bei 36-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in 6% Ausbeute, farblose zähe Fl., $Kp._{22}$ 212°, wird bei 2-stdg. Stehen in dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4 und darauffolgendem Zusatz von W. und 5-stdg. Kochen zu *γ-Methylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$, Krystalle aus konz. HCl, F. 154°, hydrolysiert. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 679—86. Juni [3/6.] 1919. South Kensington, The Imperial College of Science and Technologie.) Franz.

Hans Murschhauser, *Über die Einwirkung von Carbonaten der alkalischen Erden auf Traubenzucker. III.* (II. vgl. Biochem. Ztschr. **99**. 190; C. **1920**. I. 203.) Wie Calciumcarbonat, wirken auch die Carbonate von Sr, Ba und Mg auf Dextroselsg. beim Kochen unter allmählicher Abnahme der Rechtsdrehung bis zu deren Verschwinden und selbst bis zum Übergang in schwache Linksdrehung bei gleichzeitiger Verringerung des Reduktionsvermögens ein. Die Wrkg. ist am stärksten beim Carbonat des Mg, dann folgen, zeitlich differierend, die anderen. Wird nur die Wrkg. der in W. gel. Anteile in Betracht gezogen, so steht wieder an erster Stelle das Carbonat von Mg, und folgen dann Sr, Ca und Ba in dieser Reihenfolge. Diese erwies sich als teilweise bedingt durch Ggw. l. und alkal. reagierender Fremdstoffe in den benutzten Präparaten, so daß sich allgemein sagen läßt, daß die Intensität oder die Geschwindigkeit der Umwandlung von der Menge

der OH-Ionen abhängt. (Biochem. Ztschr. **101**. 74—81. 29/12. [1/10.] 1919. Düsseldorf, Akad. Klinik f. Kinderheilkunde.) SPIEGEL.

B. Oddo, *Über die Cellulose und die Nitrocellulosen. Absorptionsvermögen für Gase und Konstitution.* Vf. gibt zunächst einen Überblick über unsere bisherigen Kenntnisse über die Konstitution und die Molekulargröße der Cellulose. Die bisherigen Unterss. über die Acetylierung der Cellulose sind nicht ohne weiteres verwertbar. Reine Cellulose reagiert auch bei wochenlangem Stehen bei 60—65° nicht mit Essigsäureanhydrid. Unter Bedingungen, unter denen die Cellulose sicher unverändert ist, ist es also nicht möglich, eine Acetylcellulose zu erhalten. Vf. will daher versuchen, mit milderen Mitteln Einblick in die Struktur der Cellulose zu erhalten. Zunächst hat Vf. die Einw. einiger trockener gasförmiger Säuren und Anhydride, sowie eines gasförmigen Elements bei gewöhnlicher Temp. auf *Cellulose* und auf *Nitrocellulosen* untersucht Die Unters., die in einem besonderen, im Original beschriebenen App. ausgeführt wurde, hat ergeben, daß die *Cellulose* in der Tat befähigt ist, gasförmige Prodd. saurer Natur, wie trockenes Chlorwasserstoffgas, in ganz bestimmten Verhältnissen zu fixieren. Dies Verhältnis entspricht aber nicht einem Mol. Säure auf ein einfaches Mol. Cellulose, sondern auf das vierfache Mol., also auf C_{24}. Von den anderen Gasen scheint nur Ammoniak ein ähnliches Verhältnis inne zu halten. Man kann aber für alle Gase gewisse Beziehungen ableiten, wie die Löslichkeit des Gases in W. und das Absorptionsvermögen. Wenn man von der chemischen Bindung absieht, und das Gas nur nach Volumen bemißt, so wird dasselbe um so mehr absorbiert, je größer seine Löslichkeit in W. ist. Die untersuchten Gase nehmen hiernach folgende Reihenfolge ein: NH_3, HCl, SO_2, H_2S, N_2O, CO_2, C_2H_2, CO, O, N, CH_4, H. Die Cellulose zeigt in ihrem Absorptionsvermögen gewisse Analogien mit der Kohle, hat aber in mancher Hinsicht einen abweichenden Charakter. Wenn man Kohle, die ein bestimmtes Gas absorbiert hat, in ein anderes Gas bringt, verliert sie einen Teil des ersteren Gases, um einen Teil des anderen zu absorbieren, ohne daß eine chemische Rk. stattfindet, falls die Gase untereinander indifferent sind. Ähnlich verhält sich die Cellulose, aber während CO_2, z. B. NH_3 und SO_2 verdrängt, verdrängt es HCl, im Gegensatz zum Verhalten der Kohle, nicht. HCl muß daher chemisch an die Cellulose gebunden sein, vielleicht in Form einer Oxoniumverb.: O, HCl oder durch Anlagerung an eine aldehydische Gruppe: $-CH:O + HCl = -CH(OH)Cl$. Von Nitrocellulose und besonders von *Hendecanitrocellulose*, $C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{11}(OH)$ und *Decanitrocellulose*, $C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{10}(OH)_2$, wird HCl zuerst sehr begierig absorbiert; nach einiger Zeit entwickeln sich rote Dämpfe, und das entstehende Prod. enthält, auch nach längerem Aufbewahren im Vakuum, ionisierbares Chlor. Näheres über diese Rk. konnte noch nicht festgestellt werden. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 127 bis 139. 10/11. [Sept.] 1919. Pavia, Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

B. Oddo, *Über eine Nitroacetylcellulose.* Über eine Nitroacetylcellulose findet sich in der Literatur bisher nur eine genauere Angabe von BERL und SMITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1837; Journ. Chem. Soc. London **27**. 534; C. **1908**. II. 299 u. 686). Vf. hat durch Behandeln von Kollodiumwolle (11,68% N) mit Essigsäureanhydrid erst bei gewöhnlicher Temp. und dann durch Kochen unter Entw. von Stickoxyd ein Prod. erhalten, das nach der Analyse eine *Tetraacetyloctonitrocellulose*, $C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_8(OCO \cdot CH_3)_4$ wäre, nach den Mol.-Gew.-Bestst. aber bei niedrigen Konzz. der Formel $C_6H_7O_2(ONO_2)_2(OCO \cdot CH_3)$, und erst bei hohen Konzz. der vierfachen Formel entsprechen würde. Strohgelbe, leicht pulverisierbare Substanz, wll. in Essigester, Eg., Aceton und Pyridin, swl. in A. und Ä., unl. in Bzl., Lg. und PAe. Wird von A + Ä. gelatiniert und in geringer Menge gelöst. Weißes Pulver aus Eg. + W. Schrumpft bei 175° zusammen und zers. sich unter Gasentw. bei 184,5°. Verbrennt an der Luft heftig mit orangegelber Flamme, l. in

konz. Laugen in der Kälte, in verd. beim Erwärmen, l. in konz. H_2SO_4. Färbt sich beim Befeuchten mit verd. H_2SO_4 und Jodjodkalium schön gelb. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 140—45. 10/11. [Sept.] 1919. Pavia, Inst. f. allgemeine Chemie d. Univ.) POSNER.

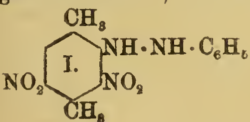
Giuseppe Sturniolo und **Giacomo Bellinzoni**, *Über Diphenylcyanarsin.* Diphenylcyanarsin, $(C_6H_5)_2As\cdot CN$, aus A. monokline, farblose Prismen, F. 35°, nach Knoblauch und bitteren Mandeln riechend, swl. in W., l. in A., Bzl., Chlf., Ä. u. Lg. Nießenerregend. Liefert beim Erhitzen mit wss. oder alkoh. KOH, auch nur mit W. *Diphenylarsinoxyd*, $[(C_6H_5)_2As]_2O$, F. 92—93°. Entsteht auch durch Dest. mit Wasserdampf oder durch Dest. bei 100 mm Druck, wobei es im Kolben zurückbleibt. Swl. in W., l. in Ä., Chlf., Lg. und A., aus letzterem schwer in kleinsten Nädelchen krystallisierend. Bei der Dest. entweicht HCN. Erwärmt man Diphenylcyanarsin auf dem Wasserbade mit konz. HNO_3 oder 2%ig. H_2O_2 oder läßt in der Kälte mit Bromwasser stehen, so entsteht *Diphenylarsinsäure*, $(C_6H_5)_2{=}As{<}^{O}_{OH}$, weiße Nadeln aus W., F. 172°. Letztere Rk. tritt auch durch einfaches Stehenlassen des Arsins in Lsg. ein, so daß die Lsgg. schlecht haltbar sind. Die Alkalisalze der Diphenylarsinsäure sind l., das Fe-Salz bildet ein feines, weißes Pulver, welches sich beim Erhitzen zers. (Boll. Chim. Farm. **58**. 409—10. 30/10. [Febr.] 1919. Bologna, Lab. von Prof. SPICA.) GRIMME.

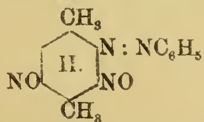
Erich Krause und **Maria Schmitz**, *Bleitriaryl, eine Parallele zum Triphenylmethyl* (vgl. GRÜTTNER, KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1416; C. **1916**. II. 311). Die *Einw. von Plumbochlorid auf Organomagnesiumverbb.* führt auch in der aromatischen Reihe zu „ungesättigten“ Bleiverbb., von denen als erste *Tri-p-xylylblei* rein dargestellt werden konnte. — Die Umsetzung von *Plumbochlorid* mit *Phenylmagnesiumbromid* führt nach PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1126; C. **1904**. I. 1257) unter Abscheidung von Pb glatt zum Tetraphenylblei; trägt man $PbCl_2$ unter stärkerer Kühlung in mit Ä. sehr verd. C_6H_5MgBr ein, so hält die der Bleiabscheidung vorangehende Gelbbraunfärbung länger an, und man erhält statt reinen Bleitetraphenyls ein schwach grünlichgelbes Krystallpulver mit deutlichem Gehalt an ungesättigter Verb. *p-Tolylmagnesiumbromid* gibt mit $PbCl_2$ neben Tetra-p-tolylblei beträchtliche Mengen ungesättigter Verb., *p-Xylylmagnesiumbromid* liefert ausschließlich ungesättigte Verb. Die Braunfärbung bei der Rk. rührt von Bleidiarylen her, die umso beständiger sind, je höher ihr Mol.-Gew. ist; von diesen reagieren entweder 2 oder 3 Mol. miteinander unter Ausstoßung von einem Bleiatom, wobei wahrscheinlich sterische Gründe bestimmen, welche von beiden Rkk. eintritt. Die B. von Bleitetraarylen über Bleitriaryle hinweg erscheint ausgeschlossen, weil die einmal gebildeten Bleitriaryle auch dort, wo sie nur in geringer Menge entstehen, sich nicht freiwillig weiter zers. — Das Mol.-Gew. des Tri-p-xylylbleies in k. Bzl. entspricht der doppelten Formel, also einem *Hexa-p-xylyl-diplumban*, $(C_8H_9)_3Pb\cdot Pb(C_8H_9)_3$; die Pb-Pb-Bindung dürfte aber sehr locker und unter dem Einfluß des Lichts dissoziierbar sein, ähnlich wie die Bindung der Methankohlenstoffe in dem Triarylmethylen. — Tri-p-xylylblei ist gegen Luftsauerstoff auffallend widerstandsfähig; bei vorsichtigem Behandeln mit Br liefert es Tri-p-xylylbleibromid, mit mehr Br Di-p-xylylbleidibromid. Verss., die Rk. zwischen $PbCl_2$ und p-Xylylmagnesiumbromid durch stärkeres Erhitzen zum Tetra-p-xylylblei zu führen, verliefen ergebnislos; leicht erhält man letzteres aus Tri-p-xylylbleibromid u. p-Xylylmagnesiumbromid.

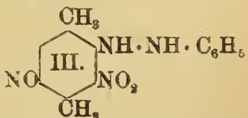
Versuche. Zur Darst. von *Tri-p-xylylblei*, $C_{24}H_{27}Pb$, bezw. $[C_{24}H_{27}Pb]_2$ trägt man in die Mg-Verb. aus 100 g 1-Brom-2,5-xylol in 400 ccm absol. A. 70 g feinstgepulvertes $PbCl_2$ in kleinen Anteilen unter Schütteln ein, kocht ca. 3 Stdn. und zers. mit H_2O u. NH_4Cl; die Hauptmenge der Verb. findet sich in dem schwarzen

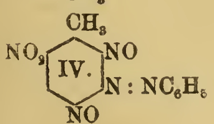
Bleischlamm u. ist mit Bzl. in mehr als 50% der theoretischen Ausbeute extrahierbar. Blaß grünlichgelbes, schweres Krystallpulver (aus Bzl.), u. Mk. längliche, farblose Rhomben; sintert bei 220°, F. 225° unter Schwärzung; ll. in h. Bzl. und Chlf., weniger in Ä., fast unl. in A. und CH_3OH; die Lsgg. sind blaßgelb. Es lösen 100 g CH_3OH 0,024 g, Bzl. 3,75 g, Chlf. 5,12 g bei 30,4°. Trocken luftbeständig; beim Durchleiten von Luft durch die Bzl.-Lsg. erfolgt keine Veränderung, dagegen entfärben sich die Lsgg. im Sonnenlicht rasch unter B. eines weißen Nd. — *Tri-p-xylylbleibromid*, $C_{24}H_{27}BrPb = [(CH_3)_2{}^{2,5}C_6H_3]_3Pb \cdot Br$, wird erhalten, wenn man eine Lsg. von 10 g Tri-p-xylylblei in 400 ccm Pyridin durch Einwerfen fester CO_2 bis zur Krystallisation von $^1/_4$ des Pyridins abkühlt und mit einer —40° k. Lsg. von 1,6 g Br in 50 ccm Pyridin versetzt; farblose, vierkantige Blättchen (aus h. A.), F. 177°; ll. in Bzl., Chlf., Ä. u. h. A., schwerer in k. A. — *Di-p-xylylbleidibromid*, $C_{16}H_{18}Br_2Pb = [(CH_3)_2{}^{2,5}C_6H_3]_2PbBr_2$, aus 5,2 g Tri-p-xylylblei in 40 ccm Chlf. mit 1,6 g Br in 15 ccm Chlf. bei —10°; farblose, rhombisch begrenzte Stäbchen (aus Chlf.), F. 120° unter Zers.; zll. in h. Chlf., wl. in Ä., fast unl. in A. — Zur Darst. von *Tetra-p-xylylblei*, $C_{32}H_{36}Pb = [(CH_3)_2{}^{2,5}C_6H_3]_4Pb$, trägt man 6 g Tri-p-xylylbleibromid auf einmal in die Mg-Verb. aus 7,4 g Brom-p-xylol in 40 ccm absol. Ä. ein, kocht 4 Stdn. und zers. mit W. u. NH_4Cl. Farblose, rechteckige Tafeln (aus Bzl.), F. 255°, zers. sich bei 270° unter Bleiabscheidung; zll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Ä., fast unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2165—70. 13/12. [20/10.] 1919. Berlin. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) Höhn.

M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. VIII. Mitteilung. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trinitro-p-xylol und auf die Äther des Trinitro-m-kresols.* (VII. Mitt.: Gazz. chim. ital. **48**. II. 8; C. **1919**. I. 721.) Trinitro-p-xylol besitzt eine leicht ersetzbare Nitrogruppe und liefert mit Phenylhydrazin in erster Phase offenbar die entsprechende Hydrazoverb. (I.), die Rk. geht aber dann weiter, und als Endprod. entsteht ein *Dimethyldinitrosoazobenzol* (II.). Daneben entsteht eine zweite Verb., die als Zwischenprod. aufzufassen ist, da sie beim Kochen mit A. in vorstehende Verb. übergeht. Diese Verb. ist offenbar ein *Dimethylnitrosonitrohydrazobenzol* (III.). Die Äther des Trinitro-m-kresols reagieren mit Phenylhydrazin wie das Trinitroanisol (Gazz. chim. ital. **49**. II. 152; folgendes Ref.), indem die Oxalkylgruppe durch den Phenylhydrazinrest ersetzt wird. Die entstehende Verb. ist aber unbeständig und verwandelt sich leicht in *Methyldinitrosonitroazobenzol* (IV.). Die hier beschriebenen Verbb. sind ebenso wie in der vorhergehenden Arbeit der Einfachheit wegen als Nitrosoverbb. bezeichnet worden. Sie verhalten sich aber nicht wie wahre Nitrosoverbb. u. geben z. B. nicht die Liebermannsche Rk. Für diese Verbb. ist von Bamberger der Name *Azimidoxyde* eingeführt worden; ihre Konstitution ist aber noch nicht aufgeklärt.









p-Xylol liefert mit Salpeter-Schwefelsäure nebeneinander *2,6-Dinitro-p-xylol* (F. 123°) u. *2,3-Dinitro-p-xylol* (F. 93°). Diese beiden Verbb. bilden eine *Additionsverb.* vom F. 99,5°, Prismen aus Bzl., die ziemlich schwer in die Komponenten zu zerlegen ist. Bei weiterer Nitrierung entsteht aus beiden Dinitroverbb. *Trinitro-p-xylol.* Krystalle aus Eg. oder Bzl. F. 138—139°. — *Dimethyldinitrosoazobenzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_4$ (II.). Aus vorstehender Verb. und Phenylhydrazin in sd. A. Gelbe Blättchen aus Bzl. F. 185°, swl. in A. und Ä., ll. in Bzl. Als Nebenprod. entsteht *Dimethylnitrosonitrohydrazobenzol*, $C_{14}H_{14}O_3N_4$ (III.). Rote,

prismatische Blättchen aus Bzl. F. 145°, zll. in A. Geht beim Erhitzen mit A. in vorstehende Verb. über. Die alkoh. Lsg. färbt sich beim Erwärmen mit Alkali dunkelrot. — *Methyldinitrosonitroazobenzol*, $C_{13}H_9O_4N_5$ (IV.). Aus Trinitro-m-kresolmethyl- oder -äthyläther und Phenylhydrazin in A. Gelbliche Nadeln aus A. F. 148—149°, l. in Bzl., Chlf. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali rotbraun. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 146—52. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

M. Giua und **F. Cherchi**, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. IX. Mitteilung. Über das Verhalten des Trinitroanisols.* (VIII. Mitt.: Gazz. chim. ital. **49**. II. 146; vorst. Ref.) *Trinitroanisol* reagiert leicht mit organischen Basen unter Austausch der Oxalkylgruppe und kann bei vielen synthetischen Rkk. vorteilhaft an Stelle von Pikrylchlorid verwendet werden. — *Trinitromethylhydrazobenzol*, $C_{13}H_{11}O_6N_5 = (NO_2)_3{}^{2,4,6}C_6H_2 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus Trinitroanisol und Methylphenylhydrazin in A. bei ca. 45°. Granatrote Blättchen aus A. F. 142°. Gelbrote bis tief granatrote Prismen aus Bzl. + Lg. F. 153°, unabhängig von der Farbe, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in Lg. Dunkelrot l. in konz. H_2SO_4, dunkelgrün in Alkali. — *Trinitrophenylhydrazin*. Aus Trinitroanisol u. Hydrazinhydrat in A. Goldgelbe Tafeln aus A. F. 175°. — *Trinitrohydrazobenzol*. Aus Trinitroanisol und Phenylhydrazin in A. bei ca. 35°. Rote Blättchen aus Aceton. F. 181° unter Zers. Geht beim Erhitzen mit A. oder Eg. leicht in Dinitronitroso- oder in Dinitrosonitroazobenzol über. — *Trinitrodiphenylamin*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Trinitroanisol und Anilin in h. A. Gelbe Nadeln aus A. F. 175—176°. — *Hexanitrodiphenylamin*. Aus vorstehender Verb. mit rauchender Salpetersäure. F. 238 bis 240°. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 152—57. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. X. Über die Nitrierung des Thymols.* (IX. Mitt.: Gazz. chim. ital. **49**. II. 152; vorst. Ref.) In der Literatur finden sich ziemlich zweifelhafte Angaben über die Nitroderivate des *Thymols*. Namentlich ist es strittig, ob das Endprod. der Nitrierung *Trinitrothymol* oder *Trinitro-m-kresol* ist. Vf. ist bei einer erneuten sorgfältigen Unters. der Nitrierung des Thymols und seiner Methyl- und Äthyläther zu dem Ergebnis gekommen, daß in der Tat das sog. *Trinitrothymol* und dessen Äther mit dem Trinitro-m-kresol u. dessen Äthern identisch ist. Bei der Einw. der starken Salpetersäure wird also Thymol ebenso wie bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in Propylen und m-Kresol gespalten. Bei vorsichtiger Nitrierung des Thymoläthyläthers entsteht zunächst ein *Dinitro-m-kresoläther*, indem auch hier schon die Isopropylgruppe durch eine Nitrogruppe verdrängt wird.

Thymoläthyläther. Aus Thymol in A. mit Natriumhydroxyd und Äthyljodid. Öl. $Kp._{750}$ 222°. Liefert in konz. H_2SO_4 mit rauchender Salpetersäure bei kurzer Einw. unter Eiskühlung *Dinitro-m-kresoläthyläther*, $C_9H_{10}O_5N_2 = C_6H_2(CH_3)^1(OC_2H_5)^3(NO_2)_2{}^{4,6}$. Farblose Nadeln aus A. F. 95—96°, l. in Ä., Bzl. und Aceton. Die alkoh. Lsg. wird von Alkali dunkelrot gefärbt. Beide vorstehende Verbb. liefern mit rauchender Salpetersäure bei längerer Einw. bei 50° *Trinitro-m-kresoläthyläther*, $C_9H_9O_7N_3 = C_6H(CH_3)^1(OC_2H_5)^3(NO_2)_3{}^{2,4,6}$. Farblose Blättchen aus A. F. 75°. Färbt sich am Licht dunkelgelb, l. in Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton. Färbt sich mit Alkalien dunkelrot. Ist von MALDOTTI (Gazz. chim. ital. **30**. II. 368; C. **1900**. II. 1271) irrtümlich für *Trinitrothymoläthyläther* gehalten worden. — *Thymolmethyläther*. Aus Thymol und Dimethylsulfat in alkal. Lsg. Öl. $Kp._{745}$ 211—212°. Liefert bei der Nitrierung *Trinitro-m-kresolmethyläther*, $C_8H_7O_7N_3 = C_6H(CH_3)^1(OCH_3)^3(NO_2)_3{}^{2,4,6}$. Hellgelbe, prismatische Blättchen aus A. F. 93—94°, l. in Ä., Bzl. und Aceton. Färbt sich mit Alkali dunkelrot. Ist von ATCHERLEY (Chem. News **24**. 96) irrtümlich für *Trinitrothymolmethyläther* gehalten worden. Die beiden vorstehend be-

schriebenen Trinitro-m-kresoläther liefern mit alkoh. Ammoniak *2,4,6-Trinitro-m-toluidin.* Gelbe, prismatische Blättchen aus A. F. 138°. (Gazz. chim. ital. **49** II. 158—66. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. XI. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf aromatische Nitroverbindungen.* (X. Mitt.: Gazz. chim. ital. **49**. II. 158; vorst. Ref.) Vf. hat Hydrazinhydrat auf aromatische Nitroverbb. mit einer beweglichen Nitrogruppe einwirken lassen und hat festgestellt, daß die labile Nitrogruppe durch den Hydrazinrest ersetzt wird. — *Dinitrodimethylphenylhydrazin*, $C_8H_{10}O_4N_4 = C_6H(CH_3)_2{}^{1,4}(NO_2)_2{}^{3,5}(NH\cdot NH_2)^2$. Aus Trinitro-p-xylol und Hydrazinhydrat in sd. A. Gelbe Prismen aus A. F. 180° unter Zers., l. in h. Bzl., Chlf., Ä. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali mattrot. — *β-Acetyldimethyldinitrophenylhydrazin*, $C_{10}H_{12}O_5N_4 = C_6H(CH_3)_2{}^{1,4}(NO_2)_2{}^{3,5}(NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)^2$. Aus vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid. Gelbliche Blättchen aus A. F. 232° unter Zers. l. in A., Bzl. u. Chlf. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali dunkelrot. — *Benzaldimethyldinitrophenylhydrazin*, $C_{15}H_{14}O_4N_4 = C_6H(CH_3)_2{}^{1,4}(NO_2)_2{}^{3,5}(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)^2$. Analog mit Benzaldehyd. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 221° unter Zers., l. in A., Bzl. und Chlf. Violettrot l. in Kalilauge. — *Anisaldimethyldinitrophenylhydrazin*, $C_{16}H_{16}O_5N_4 = C_6H(CH_3)_2{}^{1,4}(NO_2)_2{}^{3,5}(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3)^2$. Analog mit Anisaldehyd. Nadeln aus Aceton. F. 224° unter Zers. KOH färbt carminrot. — *Methyldinitrophenylhydrazin*, $C_7H_8O_4N_4 = C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2{}^{4,6}(NH\cdot NH_2)^3$. Aus γ-Trinitrotoluol u. Hydrazinhydrat in A. Gelbrote Krystalle aus A. F. 194° unter Zers., l. in A., Bzl., Chlf. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali intensiv rot. — *Methylnitronitrosophenylhydrazin* (?). Aus β-Trinitrotoluol u. Hydrazinhydrat in A. Goldgelbe Prismen aus A. F. 150° unter Zers. — *Trinitro-m-kresolmethyläther.* Aus m-Kresolmethyläther in konz. H_2SO_4 und 85%ig. Salpetersäure. Gelbliche Prismen aus A. F. 94°. Entsteht auch aus Thymolmethyläther durch Nitrierung (s. vorst. Ref.). Liefert mit Hydrazinhydrat in A. *2,4,6-Trinitro-5-methylphenylhydrazin*, $C_7H_7O_6N_5 = C_6H(NH\cdot NH_2)^1(CH_3)^5(NO_2)_3{}^{2,4,6}$. Goldgelbe Blättchen aus A. F. 176° unter Gasentw., l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. Rotbraun l. in Alkali. — *β-Acetyltrinitromethylphenylhydrazin*, $C_9H_9O_7N_5 = C_6H(NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)^1(CH_3)^5(NO_2)_3{}^{2,4,6}$. Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit Eg. Gelbe Prismen. F. 136°, l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali rot. — *α,β-Diacetyltrinitromethylphenylhydrazin*, $C_{11}H_{11}O_8N_5 = C_6H[N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]^1(CH_3)^5(NO_2)_3{}^{2,4,6}$. Analog mit Essigsäureanhydrid. Perlmutterartige Blättchen aus A. F. 216° unter Zers., l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali dunkelrot. — *Benzaltrinitromethylphenylhydrazon*, $C_{14}H_{11}O_6N_5 = C_6H(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)^1(CH_3)^5(NO_2)_3{}^{2,4,6}$. Analog mit Benzaldehyd in A. Rötlichgelbe Prismen aus Bzl. F. 249—250° unter Zers., wl. in Bzl., A. und Ä. Rot l. in Alkalien. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 166—75. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

W. Borsche, *Über ω,ω'-Diarylparaffine und ω-Arylparaffincarbonsäuren.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3713; C. **1913**. I. 393) hat Vf. versucht, nach der Methode von CLEMMENSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1837; C. **1913**. II. 255) die betreffenden ungesättigten Mono- u. gesättigten Diketone zu KW-stoffen zu reduzieren. Es ergab sich, daß die *α,β-ungesättigten Ketone* bei direktem Kochen mit starker Salzsäure und amalgamiertem Zink über die gesättigten Ketone hinweg nur außerordentlich geringe Mengen der gesättigten KW-stoffe liefern, in der Hauptsache aber verharzen. Führt man sie jedoch erst durch katalytische Reduktion in die gesättigten Verbb. über, so bekommt man aus ihnen ebenso wie aus den gesättigten *Diketonen* in der Regel ganz befriedigende Ausbeuten an den gewünschten KW-stoffen. Auch einige von der früheren Arbeit

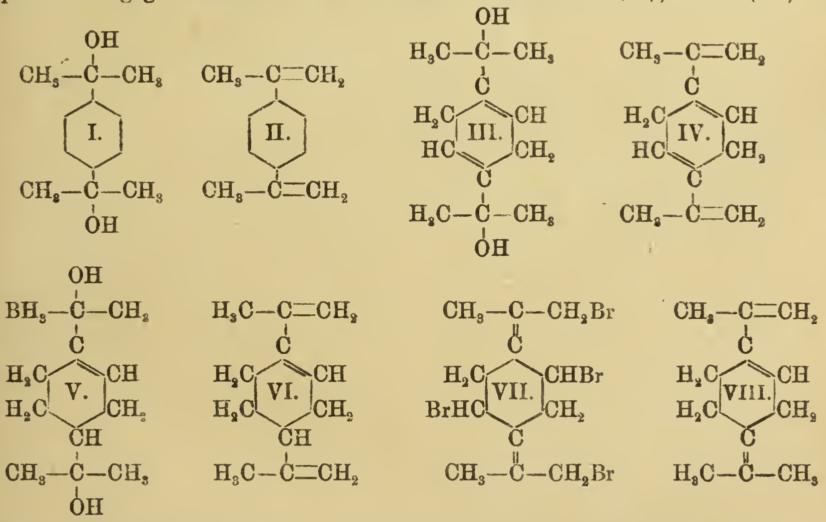
her noch vorhandene, als Nebenprodukte erhaltene *Ketosäuren* konnten nach CLEMMENSEN ziemlich glatt zu Arylparaffincarbonsäuren reduziert werden.

Versuche. *1,5-Dianisylpentan*, $C_{19}H_{24}O_2 = (CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CO$. Aus 1,5-Di-p-methoxyphenylpentan-3-on mit amalgamiertem Zink und sd. 25%ig. Salzsäure. Wasserhelles, geruchloses Öl. Kp.$_{30}$ 264—265°. — *1,5-Di-p-oxyphenylpentan-3-on*, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CO$. Aus 4,4'-Dioxydibenzalaceton in A. mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium. Farbloses, glasig erstarrendes Öl. Kp.$_{14}$ 313 bis 314°, zwl. in A. Liefert mit amalgamiertem Zink, sd. A. und rauchender Salzsäure *4,4'-Dioxy-ω,ω'-diphenylpentan*, $C_{17}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Farblose Krystalle. Kp.$_{32}$ 300—301°. — *Tetranitro-4,4'-dioxy-ω,ω'-diphenylpentan*, $C_{17}H_{16}O_{10}N_4 = (NO_2)_2(OH)C_6H_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_2$. Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Salpetersäure (D. 1,52). Hellgelbe Schüppchen aus Eg., F. 146—148° unter Zers., wl. in h. A. Rotgelb l. in verd. Natronlauge. — *1,6-Di-m-xylylhexan-1,6-dion*, $C_{22}H_{26}O_2 = (CH_3)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{2,4}$. Aus Adipinsäurechlorid und m-Xylol mit $AlCl_3$ in CS_2. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 98—99°. Als Nebenprod. entsteht hierbei *4-m-Xyloylvaleriansäure*, $C_{14}H_{18}O_3$. Farblose Nadeln aus W., F. 125—126°. [Analog entstehen aus Adipinsäurechlorid u. Toluol: *1,6-Ditolylhexan-1,6-dion*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 144—145°, u. *4-p-Toluylvaleriansäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$, F. 153—154°. Aus Adipinsäurechlorid u. p-Xylol: *1,6-Di-p-xylylhexan-1,6-dion*, $(CH_3)_2{}^{2,5}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{2,5}$, F. 127—128°, und *4-p-Xyloylvaleriansäure*, $(CH_3)_2{}^{2,5}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$, F. 132 bis 133°. — Aus Adipinsäurechlorid und Mesitylen: *1,6-Dimesitylhexan-1,6-dion*, $(CH_3)_3{}^{2,4,6}C_6H_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3{}^{2,4,6}$, F. 102—103°, und *4-Mesitoylvaleriansäure*, $(CH_3)_3{}^{2,4,6}C_6H_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$. Weiße Krystallmasse, Kp.$_{18}$ 236°. Aus Glutarylchlorid u. m-Xylol: *1,5-Di-m-xylylpentan-1,5-dion*, $(CH_3)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{2,4}$, F. 60—61°, und *3-m-Xyloylbuttersäure*, $(CH_3)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$, F. 118°.] — *1,6-Di-m-xylylhexan*, $C_{22}H_{30} = (CH_3)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{2,4}$. Aus 1,6-Di-m-xylylhexan-1,6-dion mit amalgamiertem Zink, A. u. Salzsäure. Farblose Blättchen aus A., F. 76—77°, Kp.$_{20}$ 247—248°. — *1,8-Di-m-xylyloctan-1,8-dion*, $C_{24}H_{30}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Aus Suberylchlorid u. m-Xylol mit $AlCl_3$ in CS_2. Gelbliche Nädelchen aus A., F. 78—79°. Als Nebenprod. entsteht *ω-Xyloylheptansäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$. Nadeln aus Lg., F. 50 bis 51°. — *1,8-Di-m-xylyloctan*, $C_{24}H_{34} = (CH_3)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{2,4}$. Aus 1,8-Di-m-xylyloctan-1,8-dion mit amalgamiertem Zink, A. und Salzsäure. Farblose Nadeln aus A., F. 63—64°, Kp.$_{18}$ 253—254°, sll. in Ä. und Bzl., zwl. in h. A. — *1,9-Ditolylnonan-1,9-dion*, $C_{23}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Azelaylchlorid u. Toluol. Farblose Nadeln, F. 78—79°. Als Nebenprod. entsteht *ω-p-Toloyloctansäure*, $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 98°. — *1,9-Di-p-tolylnonan*, $C_{23}H_{32} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_9 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus 1,9-Ditolylnonan-1,9-dion mit amalgamiertem Zink, Salzsäure und A. Nadeln aus Methylalkohol, F. 48—49°, Kp.$_{18}$ 248—252°. — *1,10-Di-m-xylyldecan-1,10-dion*, $(CH_3)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH)_2{}^{2,4}$. Weiße Blättchen aus A., F. 79°. Ließ sich nicht zu Dixylyldecan reduzieren. — *ω-m-Xyloylnonansäure*, $(CH_3)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$. Verfilzte Nadeln, F. 61°.

3-p-Tolyl-n-buttersäure, $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$. Aus 2-p-Toloylpropionsäure oder deren Ester durch Kochen mit amalgamiertem Zink, A. u. Salzsäure. Farblose Blätter aus Lg., F. 58—59°, sll. in A., Ä., Bzl. — *3-β-Naphthyl-n-buttersäureäthylester*, $C_{16}H_{18}O_2$. Aus 2-β-Naphthoylpropionsäureester mit amalgamiertem Zink, A. und Salzsäure. Farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 216—218°. — *3-β-Naphthyl-n-buttersäure*, $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus dem Ester durch Verseifung. Farblose Blättchen aus PAe. oder verd. A., F. 100°. — *5-Phenylcapronsäure*, $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$. Aus 4-Benzoylvaleriansäure mit amalga-

miertem Zink, A. und Salzsäure. Öl, Kp.$_{80}$ 206—208°. — *7-Phenyloctansäure*, $C_{14}H_{20}O_2$ = $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$. Aus 6-Benzoylcaprylsäure analog. Weiße Blättchen, die bei Handwärme schm., Kp.$_{14}$ 209—210°. — *9-Phenyldecansäureäthylester*, $C_{18}H_{28}O_2$. Aus 8-Benzoylnonansäure beim Kochen mit amalgamiertem Zink, A. und Salzsäure. Farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 220—224°. — *9-Phenyldecansäure*, $C_{16}H_{24}O_2$ = $C_6H_5 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$. Aus dem Ester durch Verseifung paraffinartige M., F. 41°, Kp.$_{18}$ 228—230°, sll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2077—85. 8/11. [14/10.] 1919. Göttingen, Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Marston Taylor Bogert und **Clarence Peavy Harris**, *Die Synthese einiger Homologe der Terpene, Derivate des 1,4-Diisopropylcyclohexans.* Ungesättigte KW-stoffe, die in Beziehung zu den Terpenen stehen, sind durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Methylterephthalat und dessen Di-, bezw. Tetrahydroderivate hergestellt. Zur Synthese wird *Cymol* zur Terephthalsäure oxydiert, die Säure verestert und der Ester mit CH_3MgJ in Rk. gebracht, wodurch das *Glykol* (I.) resultiert. Durch H_2O-Abspaltung wird die Diisopropenylverb. (II.) erhalten. Geht man von den di-, bezw. tetrahydrogenisierten Verbb. aus, so werden die intermediär gebildeten Glykole (III. und V.) gleich in die ungesättigten KW-stoffe (IV., VI. u. VIII.) umgewandelt. Die Derivate von II. sind stabiler als die entsprechenden der Verbb. IV., VI. und VIII. Die Verb. IV. hat eine Zus., die den $\Delta^{1,4}$-Terpadienen ähnelt, gleich den Terpenen resultiert mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 eine tiefgrüne Färbung. $KMnO_4$ wird in der Kälte reduziert, Br und HBr wird addiert, es resultiert analog dem Limonen, welchem die Verb. strukturell nahekommt, ein Tetrabromid, dessen Struktur durch die Formel VII. verdeutlicht ist; die feste und die fl. Form stellen die cis- und die trans-Isomere dar. Der KW-stoff VI. (oder VIII.), der in zwei isomeren Formen aus der Tetrahydroterephthalsäure entsteht, ist empfindlicher gegen die Einw. von Brom als die KW-stoffe (II.), bezw. (IV.). Es



konnten in diesem Falle keine reinen Bromadditionsprodd. isoliert werden. Das Verhalten der vier KW-stoffe (II., IV., VI. und VIII.) gegen Brom ist ein verschiedenes, woraus Konstitutionsverschiedenheiten folgen. Aus der langsamen Addition von 4 Atomen Brom an die Verb. II. und dem Fehlen der HBr-Entw. folgt, daß die Halogenatome in die Seitenkette und nicht in den Ring eingetreten sind. Bei den anderen ungesättigten KW-stoffen (IV., VI. und VIII.) tritt Br in

den Kern, HBr wird dann abgespalten unter B. bisher noch nicht identifizierter Derivate.

Experimenteller Teil. *p-Di-(oxyisopropyl)-benzol* [*1,4-Di-(isopropanol-2)-benzol*], $C_{12}H_{18}O_2$ = I. Die benötigte Terephthalsäure wird erhalten, indem man 50 g *Cymol* mit einer Lsg. von 560 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,84) in 1500 ccm W. u. 440 g Natriumbichromat oxydiert. Die Rk. wird durch 48-stdg. Kochen vervollständigt. Man verdünnt dann mit dem gleichen Volumen W., filtriert ab, wäscht mit W. und trocknet zur Entfernung unangegriffenen Cymols bei 110°. Zur Entfernung der Chromsalze wird dann weiter mit W. gewaschen. Die Säure stellt eine mikrokrystalline M. dar, die mit HCl in Methylalkohol leicht verestert wird. Aus A. F. 140,80° Nadeln oder Platten. Die Einw. von CH_3MgJ auf den Ester ist in der Apparatur (Fig. 2) angegeben. 20 g Methylterephthalat werden in den Scheidetrichter *C* gegeben. Das GRIGNARDsche Reagens wird in dem Kolben *A* aus 10 g Mg, 60 g CH_3J mit 800 ccm wasserfreiem Äther hergestellt. 200 ccm wasserfreier Äther werden in die Retorte *E* gegeben; man erwärmt, so daß 10 ccm Ä. in den Scheidetrichter *C* gelangen. Sobald die gesättigte Lsg. des Esters in die Retorte gelangt, bläst man kleine Mengen des GRIGNARDschen Reagenses in die Retorte. Das Rohr *F* enthält Natronkalk und $CaCl_2$. Die angegebene Versuchsanordnung hat den Vorteil, daß kein großer Überschuß an GRIGNARDschem Reagens in der Retorte *E* vorhanden ist, die Gefahr der Abspaltung von W. aus dem tertiären Alkohol ist dadurch nahezu beseitigt. Der Ester löst sich in 3—4 Stdn., man erwärmt dann noch 1 Stde. und läßt über Nacht stehen. Man filtriert ab, zersetzt mit Eis + HCl und entfernt den Ä. durch Erwärmen. Das Dicarbinol wird abfiltriert, mit W. gewaschen und $^1/_2$ Stde. mit 200 ccm 5%ig. KOH auf 100° erwärmt. Aus 50%ig. A. farblose, kurze, glanzlose Nadeln vom F. 142,4—142,9° (korr.). Unl. in W., wl. in Eg. und A. — *1,4-Diisopropenylbenzol*, $C_{12}H_{14}$ = II. 8 g des Dicarbinols werden mit 4 g pulverisiertem $KHSO_4$ unter vermindertem Druck destilliert. Kp.$_{20}$ 110—123°. Aus verd. A. glimmerartige Platten mit starkem Perlmutterglanz und von angenehmem Geruch. F. 63,6—64° (korr.). Sll. in den üblichen Lösungsmitteln beim Erwärmen. — Bei der Bromierung in Chlf. werden 4 Atome Brom aufgenommen. Das *Tetrabromid*, welches nicht rein erhalten werden konnte, stellt schwachgelbe Würfel vom F. 130,3—131,3° dar. — *1,4-Diisopropenyl-$\Delta^{1,4}$-dihydrobenzol*, $C_{12}H_{16}$ = IV. 10 g Methylterephthalat werden durch Kochen mit 500 ccm W., welches 5 g NaOH enthält, verseift die Lsg. auf 50° abgekühlt, auf 1 l verdünnt und unter starkem Rühren mit 100 g-Mengen 3%ig. Na-Amalgams reduziert, bis die Permanganatprobe (vgl. BAEYER, LIEBIGS Ann. **245**. 147) nur noch schwach erhalten wird. Man erwärmt dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbade, um die $\Delta^{2,5}$- und $\Delta^{1,5}$-Isomeren vollständig in die $\Delta^{1,4}$-Isomere umzuwandeln. Die wss. Lsg. wird von dem Hg abgegossen, nahezu neutralisiert und filtriert. Durch Ansäuern mit HCl wird die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure erhalten. 10 g der Säure werden durch Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 in das Säurechlorid übergeführt. Der Ester resultiert durch Übergießen des Säurechlorids mit k. Methylalkohol.

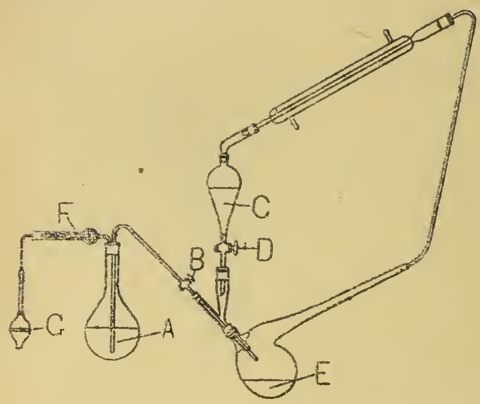


Fig. 2.

Aus A. kurze, dicke, glanzlose Prismen, aus Essigäther Rhomben, die Calciumoxalat ähneln, F. 128,4—129,4° (korr.). Der Dimethylester wird mit CH_3MgJ in der gleichen Weise wie oben beschrieben in Rk. gebracht. Verwendet werden 12 g Ester, 6,5 g Mg und 38 g CH_3J. Aus A. Platten, mit schwachem Perlmutterglanz. Swl. in W., l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen. F. 117—117,5° (korr.). Es gelang nicht, das Dicarbinol zu isolieren. — *Tetrabromid*, $C_{12}H_{16}Br_4$ = VII. B. durch Bromieren in Eg. — Aus Essigäther, Würfel vom F. 107—109° (korr.). Ausbeute sehr gering. Durch Bromieren in Chlf. resultiert die isomere Form. — *KW-stoffe aus Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure*, $C_{12}H_{18}$ (VI. oder VIII.). Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure wird nach den Angaben von BAEYER (l. c.) hergestellt. Die rohe Säure wird in das Säurechlorid umgewandelt, u. aus diesem durch k. Methylalkohol der Dimethylester erhalten. Kp.$_{20}$ 153,3—154,5° (korr.). Bei der Einw. von CH_3MgJ in Ä. auf den Ester in der oben beschriebenen Weise resultiert wahrscheinlich als Hauptprod. das Dicarbinol, welches aber nicht isoliert werden konnte. Erhitzt man das Rohprod. mit überschüssigem $KHSO_4$, so resultieren zwei isomere KW-stoffe. Kp.$_{20}$ 95—98° und Kp.$_{20}$ 105—108°. Die DD., Refraktionen und magnetischen Drehungen der KW-stoffe sind untersucht. p-Diisopropenylbenzol verhält sich gegen Brom wie ein einfaches Diolefin. Die molekulare Refraktion läßt auf zwei konjugierte Doppelbindungen schließen, während im magnetischen Feld die Verbindung sich so verhält, als ob fünf solcher Systeme vorhanden sind. 1,4-Diisopropenyl-$\Delta^{1,4}$-dihydrobenzol: aus dem Verhalten gegen Brom, aus der molekularen Refraktion und dem magnetischen Drehungsvermögen folgt das Vorhandensein zweier Systeme konjugierter Doppelbindungen. — Die isomeren KW-stoffe $C_{12}H_{18}$ verhalten sich gegen Brom wie Substanzen, die konjugierte Doppelbindungen enthalten. Die molekularen Refraktionen u. die magnetischen Drehungsvermögen ähneln dem $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1676—90. Oktober [24/7.] 1919. New York, City, Columbia Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Chr. van Loon, *Über die Konfigurationsbestimmung der cyclischen Cis-Trans-Diole und die Verschiebung in der Anordnung der Atome und Atomgruppen durch chemische Reaktionen. Indenoxyd* kann bei der Hydratation sowohl das Cis-, wie das Trans-Diol ergeben. Das Mengenverhältnis hängt von der Rk. des Mediums ab, sofern sich das Trans-Diol überwiegend in alkal. Fll. bildet. Zur Feststellung der Konstitution des Trans-Diols kann die klassische Methode der Spaltung in die optisch aktiven Komponenten nicht dienen, da hier beide Formen, die Cis-, wie die Trans-Form, asymmetrisch sind und sich deshalb beide spalten lassen sollten. Dagegen unterscheiden sich die Diole dadurch, daß das eine die Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. vermehrt, das andere nicht, und Vf. vermutet, daß es sich in dem ersten Falle um die Cis-Verb. handelt. Um dies zu beweisen, untersucht er den Einfluß der Cis- und Trans-Form auf das Leitvermögen in einem Falle, in dem sich die Konfiguration unabhängig davon mit Hilfe der Spaltung in die aktiven Komponenten feststellen läßt, nämlich bei den *Cyclopentandiolen*. Das eine dieser beiden Diole wird durch Hydratation von Cyclopentenoxyd, das andere aus Cyclopenten durch Oxydation mit $KMnO_4$ gewonnen. Sie werden mit l-Menthylisocyanat behandelt, wobei das erste vom F. 29—30° ein einziges Di-l-menthylurethan gab, während das höher schm. Diol, vom F. 54,5—55° ein Gemenge von Di-Menthylurethanen von sehr verschiedenem Drehungsvermögen gab. Ohne diese Urethane abzuscheiden und zu verseifen, konnte man hieraus schließen, daß es sich hier um das Trans-Diol handelte und daß sich d-Trans-diol-di-l-menthylurethan u. l-Trans-diol-di-l-menthylurethan gebildet hatte. Daß das ursprüngliche hochschmelzende Diol das Trans-Diol war, kann man schließen, weil den Umständen nach eine WALDENsche Umlagerung ausgeschlossen erscheint. Es ergab sich, daß das

so sicher gestellte Cyclopentan-Cis-Diol das Leitvermögen der Borsäure merklich vergrößerte, während das Trans-Diol eine wenn auch geringe Verminderung bedingte. Man kann nun mit Sicherheit behaupten, daß das *Hydrindendiol* vom F. 108°, das das Leitvermögen der Borsäure vermehrt, das Cis-Hydrindendiol ist, während es sich bei dem hochschmelzenden (159°) um das Trans-Diol handelt. Auch hier tritt im letzteren Falle eine kleine Verminderung des Leitvermögens ein. Läßt man das Cyclopentandiol 24 Stdn. mit 20 Tln. Aceton stehen, in dem 1% HCl gel. ist, so erhält man sowohl bei ihm, wie auch bei Cis-Hydrindendiol das erwartete Kondensationsprod., während bei den Trans-Verbb. diese Kondensation ausbleibt. Da auch hier die Cis- und Trans-Verbb. ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen, so stellt dies eine weitere Methode zur Unterscheidung der Cis- u. Trans-Verbb. dar, von welcher Vf. zur Konstitutionsermittlung der *Cyclohexandiole* Gebrauch gemacht hat. Die beiden Verbb. waren hergestellt durch Einw. von Kaliumhydrat auf das Cyclohexenjodhydrin (F. 104°) und andererseits durch Oxydation von Cyclohexen mit $KMnO_4$ (F. 99°). Die letztere Verb. gilt gewöhnlich als Trans-Diol. Da aber diese letztere quantitativ mit Aceton reagiert, während die bei 104° schm. überhaupt nicht mit Aceton reagiert, muß man die bei 99° schm. Verb. als die Cis-Verb. ansehen. Der Einfluß auf das Leitvermögen der Borsäure ist hier sehr gering, so daß in diesem Falle die Acetonmethode zur Konstitutionsbestimmung der Borsäuremethode überlegen erscheint. Bei den Cyclopentandiolen erscheint so auf drei von einander unabhängigen Wegen die Konstitution festgestellt. Die Acetonmethode hat den Vorteil größerer Schnelligkeit. Allerdings sind hierbei im salzsauren Medium Umlagerungen nicht ganz ausgeschlossen. Bei Anlagerung von W. an die Oxyde entsteht nicht, wie man eigentlich erwarten sollte, das Cis-, sondern das Trans-Diol. In alkal. Medien bildet sich stets β-Hydrindon, so daß hier die α-CO-Bindung loser geworden zu sein scheint. Bei der Oxydation von Cyclopenten u. Cyclohexen durch $KMnO_4$ entsteht überwiegend das Cis-Diol. Die Oxyde kommen somit als Zwischenprodd. nicht in Betracht, da sie unter den Versuchsbedingungen in Trans-Diole übergehen müßten. (Konink]. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 213—17. 28/6. [Juni] 1919. Dordrecht und Delft.) Byk.

Erich Krause und **Maria Schmitz**, *Gemischte Blei- und Zinnaryle und -arylalkyle und ihre Verwendung zur Darstellung von Silberorganoverbindungen, zugleich Beispiele für den Einfluß des Symmetriegrades auf die Eigenschaften chemischer Verbindungen* (vgl. Krause, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1447; C. **1918**. II. 2150.) Durch Umsetzung der Arylblei- und Arylzinnmonohalogenide mit Aryl- u. Alkylmagnesiumbromiden erhält man gut krystallisierende gemischte Blei- u. Zinnverbb., bei denen sich ein auffallender Einfluß der Asymmetrie auf die Eigenschaften wahrnehmen läßt: sie zeigen im Vergleich mit den symmetrischen, gewissermaßen geschlossenen Molekülen des Tetraphenylbleis u. -zinns niedrigen F., leichte Löslichkeit und gesteigerte Reaktionsfähigkeit; u. a. setzen sie sich mit alkoholischem $AgNO_3$ zu Silberverbb. des Typus $(C_6H_5 \cdot Ag)_2 + AgNO_3$ um. Die B. der letzteren Verb. erfolgt in der Weise, daß das $AgNO_3$ aus dem Triphenyläthylblei, bezw. Triphenyläthylzinn in doppelter Umsetzung eine Phenylgruppe abspaltet, u. das entstandene, in freiem Zustand nicht existenzfähige Silberphenyl sich mit einem weiteren Mol. $AgNO_3$ verbindet. — $HgCl_2$ liefert mit Triphenyläthylblei und Triphenyläthylzinn in alkoh. Lsg. reines Phenylquecksilberchlorid.

Versuche. 1. Gemischte Bleiaryle u. Bleiarylalkyle. Zur Darst. der gemischten Bleiaryle trägt man in die Lsg. der ca. 1½ berechneten Menge Arylmagnesiumbromid in 400 ccm absol. Ä. je 50 g Triphenylbleibromid in kleinen Anteilen unter Schütteln ohne Kühlung ein, zers. nach 1—2 stdgn. Kochen mit H_2O in NH_4Cl, engt ein, gibt A. zu, vertreibt den Rest des Ä. u. kryst. aus h. A. oder

A. + Ä. um. — *Triphenyl-p-tolylblei*, $C_{25}H_{22}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_7H_7$, Nädelchen (aus A.), F. 125,5°, zers. sich gegen 260° unter Schwarzfärbung; wl. in k., leichter in h. A., ll. in Ä. Es lösen 100 g: CH_3OH 0,395 g, A. 0,738 g, Bzl. 70,6 g, Chlf. 65,4 g bei 30,4° (von *Tetraphenylblei* lösen 100 g: CH_3OH 0,052 g, A. 0,11 g, Bzl. 1,69 g, Chlf. 1,88 g bei 30,4°). — *Triphenyl-p-xylylblei*, $C_{26}H_{24}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,5}$, große, anscheinend tetraedrische Krystalle (aus A.), F. 104,5°, zers. sich bei ca. 265° unter Schwärzung; wl. in k., leicht, aber langsam, in h. A., sll. in Ä. Es lösen 100 g: CH_3OH 0,832 g, A. 1,88 g, Bzl. 185 g, Chlf. 172 g bei 30,4°. — *Triphenyl-m-xylylblei*, $C_{26}H_{24}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$, Lanzetten (aus Bzl. + A.) oder Stäbchen (aus A.), F. 111,5—112°, zers. sich noch nicht bei 260°; es lösen 100 g: CH_3OH 0,941 g, A. 1,62 g, Bzl. 150 g bei 30,4°. — *Triphenyl-p-phenetylblei*, $C_{26}H_{24}OPb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, Nädelchen (aus A.), F. 119—120°. Es lösen 100 g: CH_3OH 0,490 g, A. 0,798 g, Bzl. 99,6 g, Chlf. 90,5 g bei 30,4°. — *Triphenyl-α-naphthylblei*, $C_{28}H_{22}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_{10}H_7$, sternförmig gruppierte Nadeln (aus A.), F. 101°; wl. in k. A., ll. in Ä. Es lösen 100 g: CH_3OH 0,344 g, A. 0,640 g, Bzl. 105 g, Chlf. 88,9 g bei 30,4°. — *Triphenylcyclohexylblei*, $C_{24}H_{26}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_{11}$, flache Lanzetten (aus h. A.), F. 119°, trübt sich gegen 150°, scheidet bei 160° Pb ab. Es lösen 100 g: CH_3OH 0,57 g, A. 1,3 g, Bzl. 47 g, Chlf. 39 g bei 30,4°. — *Triphenyläthylblei*, $C_{20}H_{20}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_2H_5$, wetzsteinförmige Nadeln (aus h. A.), schm. bei 42° zu klarer, farbloser Fl., $n^{61}{}_{H\alpha} = 1{,}62628$, $D.^{61}{}_{4\,vac.}$ 1,5885 (für die *Atomrefraktion des Bleis* ergibt sich daraus $A R_{H\alpha} = 18{,}89$); die Schmelze trübt sich gegen 200° u. scheidet bei 235° Pb ab. Äußerst ll. in Ä., Bzl, Chlf., schwerer in k. A. u. CH_3OH, zll. in h. A. — *Diphenyldi-α-naphthylblei*, $C_{32}H_{24}Pb = (C_6H_5)_2Pb \cdot (C_{10}H_7)_2$, aus Diphenylbleidibromid u. α-Naphthylmagnesiumbromid; mkr., verwachsene Prismen (aus h. absol. A.), F. 197°, kurz darauf Bleiabscheidung; swl. in k. A., mäßig l. in Ä. u. h. A.; es lösen 100 g: CH_3OH 0,012 g, A. 0,041 g, Bzl. 8,71 g, Chlf. 7,09 g bei 30,4°. — *Diäthyl-di-α-naphthylblei*, $C_{24}H_{24}Pb = (C_2H_5)_2Pb(C_{10}H_7)_2$, aus Diäthylbleidichlorid und α-Naphthylmagnesiumbromid; verwachsene Prismen (aus A.), F. 116°; mäßig l. in Ä.

2. Gemischte Zinnaryle und Zinnarylalkyle. Diese entstehen analog den Bleiverbb. aus Triphenylzinnchlorid und überschüssigem Aryl-, bezw. Alkylmagnesiumhalogenid in fast quantitativer Ausbeute. — *Triphenyl-p-tolylzinn*, $C_{25}H_{22}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_7H_7$, Nädelchen (aus Ä.) oder glaswolleähnliche Formen (aus h. A.), F. 124°; spielend l. in Bzl. u. Chlf., ll. in Ä., wl. in k., viel leichter in h. absol. A. — *Triphenyl-p-xylylzinn*, $C_{26}H_{24}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,5}$, längliche, sechseckige Tafeln (aus h. A.), F. 100,5°. Löslichkeit wie beim Triphenyl-p-tolylzinn. — *Triphenyl-α-naphthylzinn*, $C_{28}H_{22}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_{10}H_7$, Prismen (aus h. A.), F. 125°; Löslichkeit wie beim Triphenyl-p-tolylzinn. — *Triphenylmethylzinn*, $C_{19}H_{18}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot CH_3$, Tetraeder (aus k. Ä.) oder großen Rhomben (aus der Schmelze), F. 60°; spielend l. in Bzl. u. Chlf., ll. in Ä., wl. in k., leichter in h. 95%ig. A., $D.^{63,85}{}_{4\,vac.}$ 1,3113, $n^{63,85}{}_{H\alpha} = 1{,}60001$, $n_D{}^{63,85} = 1{,}60661$, $n_{H\beta}{}^{63,85} = 1{,}62351$, $n_{H\gamma}{}^{63,85} = 1{,}63831$ (daraus für die *Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns*: $A R_{H\alpha} = 14{,}53$, $A R_D = 14{,}72$, $A \Delta_{\gamma-\alpha} = 1{,}440$, $A \Delta_{\beta-\alpha} = 0{,}870$). — *Triphenyläthylzinn*, $C_{20}H_{20}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_2H_5$, Prismen (aus h. A.) oder große Tafeln (aus der Schmelze), F. 56°; ll. in k. Bzl., $D.^{62}{}_{4\,vac.}$ 1,2953, $n^{62}{}_{H\alpha} = 1{,}59917$, $n_D{}^{62} = 1{,}60542$, $n^{62}{}_{H\beta} = 1{,}62236$ (daraus für die *Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns*: $A R_{H\alpha} = 14{,}69$, $A R_D = 14{,}86$, $A \Delta_{\beta-\alpha} = 0{,}917$; die Werte sind höher als die aus den Daten des Triphenylmethylzinns abgeleiteten, in Übereinstimmung mit der beim Cd gefundenen Gesetzmäßigkeit, wonach die Atomrefraktion eines Elements mit wachsendem Mol.-Gew. seiner Organoverb. ansteigt). — Zur Darst. von *Tetra-o-tolylzinn*, $C_{28}H_{28}Sn = Sn(C_6H_4 \cdot CH_3)_4$, trägt man in die Mg-Verb. aus 220 g o-Bromtoluol in 600 ccm absol. Ä. eine Aufschlämmung von

Zinntetrachlorid-Ätherat (aus 50 g $SnCl_4$ in 200 ccm absol. Ä.) unter Schütteln um u. zers. nach 12-stdg. Kochen mit H_2O u. NH_4Cl; Ausbeute ca. 3,5% der Theorie. Mkr. Stäbchen (aus Ä.), F. 158—159°; zll. in Bzl., etwas schwerer in Ä., fast unl. in A.

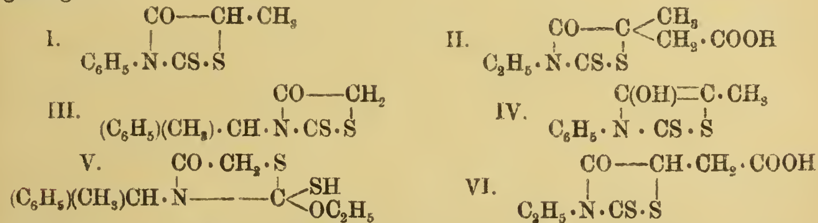
3. Umsetzung der gemischten Blei- und Zinnaryle mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid. Zur Darst. von *Silberphenyl-Silbernitrat*. $C_{12}H_{10}O_3NAg_3 = (C_6H_5 \cdot Ag)_2 + AgNO_3$, gießt man in eine Lsg. von 11,5 g $AgNO_3$ in 525 ccm absol. A. unter Rühren bei gedämpftem Licht u. Zimmertemp. eine Lsg. von 7 g reinstem Triphenyläthylblei, hebert nach $^1/_4$-stdg. Stehen im Spitzglas unter Eiskühlung die überstehende Fl. ab, rührt den gelben, feinflockigen Nd. 2 mal mit frischem A. an, kocht 2 mal je 1 Min. mit Ä. (wodurch der Nd. filtrierbar wird), filtriert und trocknet rasch im Vakuum im Dunkeln über P_2O_5; Ausbeute ca. 3 g. Rein leuchtend kanariengelbes, amorphes Pulver, ähnlich dem CdS, auf dunkler Unterlage grün fluorescierend, wird gegen 70° orangegelb, gegen 100° plötzlich schwarz; die Zers.-Temp. ist sehr von Schnelligkeit des Erhitzens und Alter des Präparats abhängig; verpufft bei raschem Erhitzen. Im zerstreuten Tageslicht nach wenigen Minuten dunkel, im Dunkeln nach 12 Stdn. fast unverändert, nach 36 Stdn. schokoladebraun. Spurenweise l. in w. A. u. Bzl., spielend l. in Pyridin, Piperidin, Dimethylanilin und anderen Stickstoffbasen mit intensiv gelber Farbe. Die eben gefällte und unter der Mutterlauge befindliche Verb. geht bei Zusatz von Pyridin farblos in Lsg.; auch verhindert Bzl. u. bei einigen Pb- u. besonders bei den Sn-Verbb. auch viel A. die Entstehung der Fällung; wahrscheinlich ist die zur B. der silberorganischen Verbb. führende Rk. umkehrbar.

Heiße alkohol. Lsgg. von Triphenyläthylblei oder Triphenyläthylzinn liefern mit h. alkoh. $HgCl_2$ reines *Phenylquecksilberchlorid*, C_6H_5HgCl, F. 250°. — Triphenyläthylzinn gibt mit $AgNO_3$ in absol. A. die Verb. $(C_6H_5 \cdot Ag)_2 + AgNO_3$. — Ein ähnliches, aber wahrscheinlich nicht einheitliches Prod. entsteht bei der Umsetzung von Triphenyl-p-phenetylblei mit $AgNO_3$.

Tetraphenyl-, Tetra-p-tolyl- u. Tetra-p-xylylblei reagieren in der Kälte nicht mit konz. alkoh. $AgNO_3$, bei längerem Kochen wird das $AgNO_3$ allmählich reduziert. Triphenyl-p-tolyl-, Triphenyl-p-xylyl-, Triphenyl-m-xylylblei, die in verd. Lsg. nicht reagieren, liefern im Überschuß mit konz. alkoh. $AgNO_3$ sofort einen Nd., der dem Silberphenyl-Silbernitrat völlig gleicht. Bei Triphenyl-α-naphthyl-, Diäthyldinaphthyl- u. Triphenylcyclohexylblei kommt wie bei Triphenylphenetyl- u. Triphenyläthylblei die Rk. schon in verd. Lsg. zustande; die Farbe der aus den Naphthylverbb. erhaltenen Fällungen ist nach Orangegelb verändert. Diphenyl-di-α-naphthylblei reagiert nicht. — Bei den *aromatischen Zinnverbindungen* erfolgt die Rk. mit $AgNO_3$ wesentlich schwerer als bei den entspr. Bleiverbb., und zwar reagieren die Verbb., deren Bleianaloga sich nur in konz. Lsg. umsetzen, gar nicht, während da, wo beim Pb der Umsatz schon in verd. Lsg. stattfindet, bei den Zinnverbb. die Rk. erst in konz. Lsg. erfolgt. Tetraphenylzinn reagiert nicht, Triphenyl-p-tolyl- u. Triphenyl-p-xylylzinn reagieren in der Kälte nicht u. reduzieren beim Kochen, Triphenylphenetylzinn reagiert, zunächst unter Gelbfärbung, Triphenylmethyl- und Triphenyläthylzinn geben sofort einen dicken Nd. von Silberphenyl-Silbernitrat. — Die Reduktion der *Bleialkyle* durch k. Silberlsg. verläuft unter intermediärer B. unbeständiger Silberalkyle; bei —30° erhält man eine mehrere Sek., bei —80° eine mehrere Min. beständige gelbe Fällung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2150—64. 13/12. [15/10.] 1919. Berlin, Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Sten Kallenberg, *Stereochemie der Rhodanine*. (II.) Vf. hatte in der ersten Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 90; C. **1917**. I. 493) versucht, aus aktiven Ausgangsmaterialien optisch-aktive Rhodanine mit einem sog. beweglichen Wasserstoff-

atom am asymmetrischen β-Kohlenstoffatom herzustellen, doch wurden in sämtlichen Fällen inaktive Prodd. erhalten. Die Inaktivierung fand in Verbindung mit der Ringschließung beim Übergang der Säurehydrate in Rhodanine statt, u. es wurde deshalb ein Zusammenhang zwischen der Inaktivierung und einer tautomeren Umlagerung —CO—CHR— ⇌ —C(OH)=CR— vermutet. Vf. hat das *N-Phenyl-β-methylrhodanin* (I.) jetzt nach einer neuen Methode dargestellt, aber auch auf diesem Wege ein inaktives Rhodanin erhalten. Außerdem wurde noch als indirekter Beweis für den vermuteten Zusammenhang zwischen der Inaktivität und der tautomeren Umlagerung ein Rhodanin mit tertiärem β-Kohlenstoff, die *N-Äthyl-β-methyl-β-rhodaninessigsäure* dargestellt, bei der eine derartige Umlagerung ausgeschlossen war. Dies Rhodanin ließ sich tatsächlich ohne Schwierigkeit in aktiven Formen herstellen. Ein Rhodanin mit dem asymm. Kohlenstoff außerhalb des Ringes, das *N-Phenäthylrhodanin* (III.) zeigte normale Eigenschaften und ließ sich in aktiven Formen isolieren. Schließlich wurden mehrere neue Rhodanine dargestellt, die ähnliche Eigenschaften zeigten, wie die früher beschriebenen Stoffe. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die inaktiven Rhodanine mit Wasserstoff am β-Kohlenstoff nicht als Thiazolidine (I.), sondern als Thiazoline (IV.) aufzufassen sind. Man kann aber auch annehmen, daß zwischen beiden Formen ein Keto-Enolgleichgewicht besteht, bei dem die gegenseitige Umlagerungsgeschwindigkeit so groß ist, daß auch bei überwiegender Ketoform die Racemisierung so schnell vor sich geht, daß einige aktive Formen nicht isoliert werden können. Über die Konstitution der Rhodanine in fester Form erlauben die Verss. keine Schlußfolgerungen.

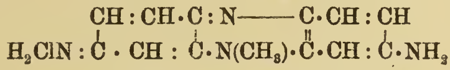


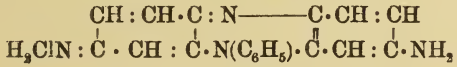
Versuche. *Inaktives N-Phenyl-β-methylrhodanin*, $C_{10}H_9ONS_2$ (I. oder IV.). Aus d-Thiomilchsäure und Phenylsenföl in A. mit HCl bei Zimmertemp. (1 Monat). Krystalle aus A., F. 114—116°. — *l-N-Äthyl-β-methyl-β-rhodaninessigsäure*, $C_8H_{13}O_4NS_2$ (II.). Aus l-Citrabrombrenzweinsäure in Soda u. äthyldithiocarbaminsaurem Kalium in W. Gelbliche Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W., F. 73—75°. $[\alpha]_D$ = —54,4° (absol. A. 0,1264 g in 14,96 ccm Lsg.) F. wasserfrei 107—109°. — *d-N-Äthyl-β-methyl-β-rhodaninessigsäure*, $C_8H_{13}O_4NS_2$ (II.). Analog aus d-Citrabrombrenzweinsäure. Gelbliche Nadeln aus W., F. 73—75°. $[\alpha]_D$ = +53,5° (absol. A. 0,1281 g in 14,96 g Lsg.). — Inaktive *N-Äthyl-β-methyl-β-rhodaninessigsäure*, $C_8H_{11}O_3NS_2$ (II.). Analog aus racem. Citrobrombrenzweinsäure. Farblose Blätter ohne Krystallwasser aus W., F. 108—110°; ll. in A., Essigester und Aceton, zll. in Bzl., wl. in W. und Lg. — *l-Diphenäthylthiocarbamid*, $C_{17}H_{20}N_2S$. Aus d-Phenäthylamin u. Trithiocarbondiglykolsäure in sd. W. Farblose Nadeln aus A., F. 195 bis 197°. $[\alpha]_D$ = —13,5° (absol. A. 0,0944 g in 14,96 ccm Lsg.). — *d-Diphenäthylthiocarbamid*, $C_{17}H_{20}N_2S$. Analog aus l-Phenäthylamin. $[\alpha]_D$ = +14,1° (absol. A. 0,1008 g in 14,96 ccm Lsg.). — *d-Phenäthyldithiocarbaminglykolsäure*, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. Aus dem aus d-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff in alkal. Lsg. entstehenden Carbamat mit Chloressigsäure in Sodalsg. Weißes Krystallpulver aus Essigester + CCl_4, F. 101—102°. $[\alpha]_D$ = +120,4° (absol. A. 0,2256 g in 14,96 ccm Lsg.). — *d-N-Phenäthylrhodanin*, $C_{11}H_{11}ONS_2$ (III.). Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit verd. Eg. Gelbliche Nadeln

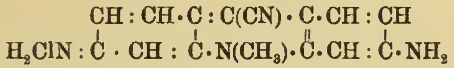
aus A., F. 108—109°. $[\alpha]_D = +301,2^0$ (absol. A. 0,0514 g in 14,96 ccm Lsg.) — *l-Phenäthyldithiocarbaminglykolsäure*, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$. Analog der d-Säure aus l-Phenäthylamin, F. 101—102°. $[\alpha]_D = -121,0^0$ (absol. A. 0,2183 g in 14,96 ccm Lsg.). — *l-N-Phenäthylrhodanin*, $C_{11}H_{11}ONS_2$ (III.). Aus vorstehender Verb. durch Erhitzen mit Essigsäure, F. 108—109°. $[\alpha]_D = -304,8^0$ (absol. A. 0,0508 g in 14,96 ccm Lsg.). — *Inaktive Phenäthyldithiocarbaminglykolsäure*, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$. Analog der α-Säure aus racem. Phenäthylamin. Farblose Krystalle aus Essigester + CCl_4, F. 104—106°. — *Inaktives N-Phenäthylrhodanin*, $C_{11}H_{11}ONS_2$ (III.). Viereckige, gelbliche Tafeln aus A., F. 110—111°. *Verb.* $C_{12}H_{17}O_2N_2$ (V.?). Aus Phenäthylrhodanin und Natriumäthylat in A. Hellrote Prismen aus Bzl. + Bzn., F. 93 bis 94°. — *N-Äthyl-β-rhodaninessigsäure*, $C_7H_9O_3NS_2$ (VI.). Aus l-Brombernsteinsäure in Sodalsg. mit Kaliumäthyldithiocarbamat. Gelbliche Nadeln aus W., F. 118—119°, ll. in A., Aceton und Essigester, wl. in W. Optisch inaktiv. — $NaC_7H_8O_3NS_2$, $(C_7H_9O_3NS_2)$. Grüngelbe Tafeln, F. 242—243° unter Zers., wl. in A., Aceton und Essigester, ll. in Eg. — *l-Diäthyldithiocarbaminäpfelsäure*, $C_9H_{15}O_4NS_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot CS\cdot N(C_2H_5)_2$. Aus l-Brombernsteinsäure u. Kaliumdiäthyldithiocarbamat. Weiße, flockige Fällung, F. 106—107°. $[\alpha]_D = -6,67^0$ (absol. A. 0,1681 g in 14,96 ccm Lsg.); $= -40,9^0$ (Essigester, 0,1882 g in 14,96 ccm Lsg.) Racemisiert sich beim Erhitzen in wss. Lsg. — *Inaktive Diäthyldithiocarbaminäpfelsäure.* Aus l-Brombernsteinsäure und Calciumdiäthyldithiocarbamat in konz. Lsg. oder aus racem. Brombernsteinsäure. Farblose Prismen aus Bzl., F. 114 bis 116°, ll. in A., Aceton und Essigester, wl. in Bzl. und Ä. — *l-Dimethyldithiocarbaminmalamidsäure*, $C_7H_{12}O_3N_2S_2$. Aus l-β-Bromsuccinamidsäure u. Kaliumdimethyldithiocarbamat. Farblose Nadeln aus A., F. 158—159°, swl. in k. W., Ä., Chlf., wl. in A., Eg., Aceton und Essigester. — Na-Salz: $[\alpha]_D = -4,2^0$ (0,7488 g Säure in 15 ccm W. mit Soda neutralisiert). Liefert beim Erhitzen in wss. Lsg. *inaktive Dimethyldithiocarbaminäpfelsäure*, $C_7H_{11}O_4NS_2$. Viereckige, irisierende Tafeln, F. 145—146°. — l-Dimethyldithiocarbaminmalamidsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalsg. unter Einleiten von CO_2 *d-Dimethylcarbaminthiomalamidsäure*, $C_7H_{12}O_4N_2S$. Farblose Prismen, F. 148—149°. $[\alpha]_D = +80,5^0$ (absol. A. 0,0604 g in 14,96 ccm Lsg.). — *Inaktive Dimethyldithiocarbaminmalamidsäure*, $C_7H_{12}O_3N_2S_2$. Aus racem. β-Jodsuccinamidsäure u. Kaliumdimethyldithiocarbamat. Farblose Prismen aus A., F. 162—163° unter Zers. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat *inaktive Dimethylcarbaminthiomalamidsäure*, $C_7H_{12}O_4N_2S$. Zusammengewachsene, farblose Prismen, F. 153—154° unter Zers. — *d-Methylphenyldithiocarbaminmalamidsäure*, $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2$. Aus l-β-Bromsuccinamidsäure und Kaliummethylphenyldithiocarbamat. Farblose Prismen aus A., F. 164—165° unter Zers. $[\alpha]_D = +11,0^0$ (Aceton: 0,1025 g in 15 ccm Lsg.), wl. in W., A., Aceton u. Essigester. — NH_4-Salz, farblose Nadeln aus A. — Na-Salz. Kugelförmig angeordnete Nadeln aus A. — K-Salz, farblose Blätter aus A. — *Äthylester* der inaktiven Säure, $C_{14}H_{18}O_3N_2S_2$. Entsteht aus vorstehender Säure mit A. und HCl. Farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 135—136°; ll. in h. A. Die vorstehende Säure liefert beim Erwärmen in wss. Lsg. *inaktive Methylphenyldithiocarbaminäpfelsäure*, $C_{12}H_{13}O_4NS_2$. Weiße, flockige Fällung aus W., F. 163—164°. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert d-Methylphenyldithiocarbaminmalamidsäure *d-Methylphenylcarbaminthiomalamidsäure*, $C_{12}H_{14}O_4N_2S$. Farblose, viereckige Tafeln aus A., F. 168° unter Zers. $[\alpha]_D = +63,9^0$ (absol. A. 0,0492 g in 14,96 ccm Lsg.). — *Inaktive Methylphenyldithiocarbaminmalamidsäure*, $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2$. Aus inaktiver β-Jodsuccinamidsäure u. Kaliummethylphenyldithiocarbamat. Farblose, schiefwinklige, viereckige Tafeln aus A., F. 157—158° unter Zersetzung. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat *inaktive Methylphenylcarbaminthiomalamidsäure*, $C_{12}H_{14}O_4N_2S$. Farblose Prismenbüschel aus A., F. 160—161° unter Zersetzung. In der ersten Arbeit (l. c.) sind

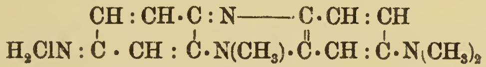
einige Drehungsangaben falsch und durch folgende Zahlen zu ersetzen. — *Äthyldithiocarbaminmalamidsäure.* $[\alpha]_D = +54,6^0$. — *Diäthyldithiocarbaminmalamidsäure,* $[\alpha]_D = -17,3^0$. — *Diäthylcarbaminthiomalamidsäure.* $[\alpha]_D = +73,8^0$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2057—71. 8/11. [4/10.] 1919. Stockholm, Techn. Hochschule.) POSNER.

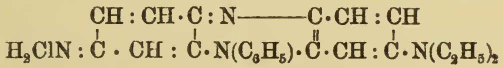
F. Kehrmann und **M. Sandoz**, *Absorptionsspektra einiger Cyanacridin- und Cyanpyroninfarbstoffe.* (*Über Chinonimidfarbstoffe. XII.*) (XI. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 923; C. **1918**. II. 533.) Um die augenfällige subjektive Ähnlichkeit zwischen den Cyanacridin- und den Safraninfarbstoffen, sowie zwischen den Cyanpyronin- und den Azoxinfarbstoffen objektiv zu bestätigen, wurden einige Vertreter dieser Farbstoffe absorptionsoptisch untersucht. Es sind fast identisch die *Verbb.* I., II., III. (rot); IV., V., VI. (violett); VII., VIII. (grünblau). Besonders gleichen

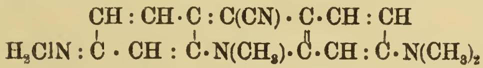
I.


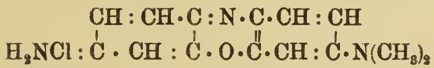
II.


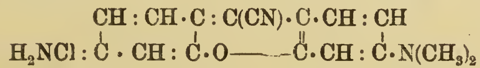
III.


IV.


V.


VI.


VII.


VIII.


sich II. und III., sowie V. und VI. Im Original sind für diese acht Farbstoffe die Absorptionskurven wiedergegeben, und die Lage der Absorptionsmaxima im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet aufgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 63—66. 17/1. 1920. [10/11. 1919.] Lausanne, Organ. Univ.-Lab.) ILBERG.

E. Biochemie.

Emil Abderhalden, *Die Bedeutung von Emil Fischers Lebenswerk für die Physiologie und darüber hinaus für die gesamte Medizin.* Es wird die Art und Weise geschildert, wie EMIL FISCHER an wissenschaftliche Probleme herantrat der tiefgehende Einfluß, den seine Arbeiten auf die Physiologie und alle mit ihr zusammenhängenden Gebiete haben, sowie die Fruchtbarkeit seiner Ideen. (Naturwissenschaften 7. 860—68. 14/11. 1919. Halle a/S.) PFLÜCKE.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des diabetischen Zuckers.* Der süße Geschmack *diabetischen Harnes* war in Indien bereits im 5. Jahrhundert n. Chr. bekannt. Erst DOBSON (zwischen 1772—1776) stellte regelmäßige Vorkommen eines *Zuckers* fest. In den zuerst 1606 in Paris gedruckten „Histoire maccaronique de Merlin Coccaie" finden sich zwei Stellen, die auf eine Kenntnis des Vorkommens von Zucker im Harn schließen lassen. Ein Vergleich mit dem Original ergab aber, daß die Stellen in der Venetianer Ausgabe von 1585 fehlen, so daß anzunehmen

ist, daß sie aus dem Anfang des 17. Jahrhunderts stammen. (Chem.-Ztg. **44**. 1. 1/1.) Jung.

Karl Boresch, *Über den Eintritt und die emulgierende Wirkung verschiedener Stoffe in Blattzellen von Fontinalis antipyretica. (Mit besonderer Berücksichtigung der Alkaloide.)* Vf. hat früher (Ztschr. f. Botanik **6**. 97) „Fettknäuel" in den Blattzellen des Quellmooses beschrieben, die unter gewissen Einflüssen in Tröpfchen zerfallen (Emulgierung). Diese Einflüsse wurden jetzt, soweit sie chemischer Natur sind, eingehender untersucht. Der Zerfall kann durch Vertreter folgender Stoffgruppen herbeigeführt werden: *Alkohole*, *Phenole*, *Alkaloide* und deren Salze, *Ammoniak*, seine Salze u. Derivate. Den Alkoholen kommt von C_3H_8O an aufwärts Emulgierungsvermögen zu, wobei nicht ihre Capillaraktivität, gemessen an der Grenzfläche ihrer wss. Lsgg. gegen Luft, sondern vermutlich ihre Affinität zu den fettigen Bestandteilen der Knäuel maßgebend ist. Die Phenole dürften sich in der Wirkungsweise den Alkoholen anschließen. Das Emulgierungsvermögen fällt in folgender Reihe: Thymol > α-Naphthol > o-Kresol > m-Kresol > Phenol > Brenzcatechin > Resorcin > Hydrochinon > Pyrogallol, Phloroglucin. Die Unfähigkeit einzelner Glieder zur Herbeiführung des Zerfalls beruht nicht auf Undurchlässigkeit der Fontinaliszellen für sie.

Die Alkaloide zeigen große Unterschiede der Wirksamkeit, zum Teil in Beziehung zu ihrem Durchdringungsvermögen. Am kräftigsten wirken Chinin, Cocain, Brucin, Strychnin, Kodein. Mit Morphin gelang keine Emulgierung, es dringt auch fast gar nicht in die Zellen ein. Die emulgierende Wrkg. der Alkaloide beruht möglicherweise auf einer Seifenbildung in dem fettreichen Substrate der Fadenknäuel. Im Gegensatze zu Erfahrungen bzgl. der Tannatfällung im Zellsaft gerbstoffhaltiger Pflanzen liegen die für die Fettknäuel noch emulgierenden Grenzkonzz. von freier Base und Salz eines Alkaloids sehr nahe zusammen, was sich durch die Durchlässigkeit der Fontinalisblattzellen auch für Alkaloidkationen erklärt. Das Emulgierungsvermögen sowohl der freien Alkaloide wie der Salze wird durch OH-Ionen verstärkt, durch H-Ionen bei verschiedenen Alkaloidsalzen beträchtlich geschwächt, ohne daß dabei deren Giftwrkg. gegenüber den Blättern aufgehoben wird. — Die Wirkungsart des Ammoniaks dürfte derjenigen der Alkaloide ähneln; von seinen Salzen emulgieren nur diejenigen, deren wss. Lsgg. alkalisch reagieren. (Biochem. Ztschr. **101**. 110—58. 29/12. [25/10.] 1919. Prag, Pflanzenphysiolog. Inst. d. Dtsch. Univ.) Spiegel.

I. Pflanzenchemie.

L. Rosenthaler, *Beiträge zur Blausäurefrage. 4. Über die Samen von Schleichera trijuga.* (3. Mitteilung. Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. **57**. 571; C. **1919**. **III**. 958.) In den Samen der Sapindacee Schleichera trijuga Willd. kommt freie Blausäure nicht vor, hingegen eine mit dem Öl durch Ä. oder PAe. ausziehbare, durch Lauge spaltbare Blausäureverb., die mit Amygdalin, Phaseolunatin oder Linamarin nicht identisch, jedenfalls überhaupt kein Glucosid, sondern möglicherweise ein Oxynitril ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **58**. 17—20. 8/1. Bern.) Manz.

H. Thoms, *Über das fette Öl aus den Beeren des Bergholunders (Sambucus racemosa L.).* Das Samenöl des Bergholunders ist von dem Fruchtfleischöl desselben chemisch u. physiologisch verschieden. Das Samenöl ist im Gegensatz zum Fruchtfleischöl ein trocknendes Öl u. besteht im wesentlichen aus den Estern der Linol-, Linolen- u. Ölsäure, vielleicht auch der Isolinolensäure, sowie der Palmitin- und Stearinsäure.

Die Öle wurden mit alkoh. Kalilauge verseift, und die Fettsäuren nach der Bleisalz-Benzolmethode in feste und fl. getrennt. Die fl., ungesättigten Säuren wurden im Vakuum fraktioniert und dann durch Elementaranalyse, SZ., Jodzahl,

Hydrierung, Permanganatoxydation u. Bromierung identifiziert. Die physikalischen und chemischen Konstanten der Öle wurden bestimmt. Das Samenöl besitzt brechenerregende Eigenschaften u. Abführwrkgg. das Fruchtfleischöl nicht. Durch Erhitzen auf 200° (auch im geschlossenen Rohr in CO_2-Atmosphäre) können jenem die genannten Wrkgg. entzogen werden. Schon beim h. Pressen der Samen verliert es an Toxizität. Hieraus erklärt sich die verschieden starke Wirksamkeit des nach verschiedenen Methoden aus den Samen gewonnenen Öles.

Weitere Unterss. sollen erweisen, ob der naheliegende Schluß, daß das giftige Prinzip nicht flüchtig ist, berechtigt ist. Für die Annahme, daß, ähnlich wie beim Ricinusöl, in dem Samenöl des Bergholunders eine ungesättigte Oxysäure vorliege, auf welche die Brech- u. Abführwrkg. zurückzuführen sei, konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Auch wurden fremdartige stickstoff- oder schwefelhaltige Stoffe, die für die Wrkg. verantwortlich gemacht werden könnten, nicht entdeckt. Nicht von der Hand zu weisen ist die Annahme, daß die spezifische Wrkg. des Samenöls durch Isomere der ungesättigten Säuren hervorgerufen wird, die leicht veränderlich sind und schon durch Erhitzen in unschädliche Stoffe umgelagert werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **29**. 598—627. 29/11. [6/11.*] 1919. Berlin, Pharm. Inst.) BACHSTEZ.

Rodger James Manning und **Maximilian Nierenstein**, *Der Gerbstoff des canadischen Schierlings* (*Tsuga canadensis*, *Carr.*). Die von BÖTTINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1041) für den *Schierlingsgerbstoff* aufgestellte Formel $C_{20}H_{18}O_{11}$, die aus der Zus. des Bromabkömmlings, $C_{20}H_{14}O_{10}Br_4$, hergeleitet wurde, kann nicht aufrecht erhalten werden, da bei dem angewendeten Bromierungsverf. nicht immer das gleiche Ergebnis erhalten wird; wenn aber BÖTTINGERs Prod. erhalten wird, so läßt sich dieses durch fraktionierte Fällung aus Aceton durch Chlf. in Anteile zerlegen, deren Br-Gehalt 40—48% beträgt. Auch der Gerbstoff selbst läßt sich fraktionieren, und die einzelnen Teile nehmen verhältnismäßig um so mehr Br auf, je kleiner der Phlobaphengehalt ist. Bei der Hydrolyse von gebromtem Schierlingsgerbstoff mit h. alkoh. KOH entsteht in 0,7—1,2% Ausbeute eine Säure $C_8H_7O_4Br$, Nadeln aus A., F. 143—145° (CO_2-Entw.), die der Monobromquebrachilsäure (NIERENSTEIN, Collegium **1905**. 69; C. **1905**. I. 936) entspricht und vorläufig *Monobromtsuginsäure*, $C_7H_5OBr(OH)\cdot CO_2H$, genannt wird. — *Methylester*, $C_9H_9O_4Br$, Nadeln aus Chlf., F. 108—111°. — *Äthylester*, $C_{10}H_{11}O_4Br$, Nadeln aus A., F. 100—102°. — *Acetylderivat*, $C_{10}H_9O_5Br$, Würfel aus A., F. 124—126° (CO_2-Entw.). — Zur Isolierung des Gerbstoffs wird die Rinde von Tsuga canadensis mit Aceton ausgezogen und die erhaltene Lsg. nach Einengung zur Abtrennung des Phlobaphens in W. gegossen; die weitere Reinigung erfolgt durch Lösen des Rückstandes der Lsg. in A. und Fällen mit W. Bei diesen Arbeiten sind Tempp. über 55° zu vermeiden, um die B. von Phlobaphen einzuschränken. Die letzte Reinigung ist nach NIERENSTEIN (LIEBIGs Ann. **388**. 243; C. **1912**. I. 1007) auszuführen. Der erhaltene Gerbstoff ist ein rotes, amorphes Pulver, beginnt bei 260—275° sich zu zers., l. in A., Aceton, Essigester, W. mit roter Farbe, enthält keinen Zucker, gibt mit $FeCl_3$ tiefgrüne Färbung; die Zus. schwankt in den einzelnen Fraktionen des Stoffes. Bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entsteht *Protocatechusäure*, Nadeln aus W., F. 191—194° (CO_2-Entw.); mit alkoh. $Ba(OH)_2$ wird neben Protocatechusäure und *2,3-Dioxybenzoesäure*, die durch Krystallisation der mittels Diazomethan erhaltenen Methyläther getrennt werden, ein *Aldehyd*, $C_{10}H_8O_3$, Nadeln aus A., F. 125—126°, l. in viel Bzl., *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_9O_2N_2$, dunkelbraune Nadeln aus Eg., F. 191° (Zers.) erhalten, der durch $KMnO_4$ zu *Säure* $C_{10}H_8O_4$, Nadeln aus W., F. 214—216° (CO_2-Entw.), *Methylester*, $C_{11}H_{10}O_4$, Nadeln aus Bzl., F. 152—153°, oxydiert wird. — Mittels Diazomethan *methylierter Schierlingsgerbstoff*, $[\alpha]_D^{17} = -41°$ in Chlf., gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH neben

Vanillinsäure eine andere Säure, die durch $KMnO_4$ zu *Hemipinsäure* oxydiert, durch alkoh. KOH bei 60° in *Opiansäure* übergeführt wird. Hiernach ist es möglich, daß im Schierlingstannin *Noropiansäure*, $C_6H_2(OH)_2^{1,2}(CHO)^4 \cdot CO_2H^3$, vorkommt, aus der einerseits Protocatechusäure und 2,3-Dioxybenzoesäure, nach der Methylierung aber auch Hemipinsäure und Veratrumsäure entstehen können. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 662—73. Juni [6/5.] 1919. Bristol. Univ. Chem. Abt. Biochem. Lab.) FRANZ.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

H. Schröder, *Quantitatives über die Verwendung der solaren Energie auf Erden.* Vf. ermittelt einen Näherungswert für die während eines Jahres von der Vegetation der Erde zerlegte CO_2-Menge. Aus diesem läßt sich der *Energieverbrauch der assimilierenden Pflanzendecke* ableiten. Diese Zahl wird mit einer Anzahl Vergleichswerten zusammengestellt, nämlich der gesamten von der Sonne in einem Jahre ausgestrahlten Energie, der Einstrahlung am Rande der Atmosphäre, dem Energieverbrauch bei der Wasserverdunstung, der Leistung des gesamten fließenden W. der Erde, dem Energiewert der Weltkohlenförderung, der ausnutzbaren Wasserkräfte, der ausgenutzten Wasserkräfte, dem Arbeitsvermögen des Menschengeschlechtes. Es ergibt sich z. B., daß die gesamte Muskelarbeit in 11 Monaten so viel Arbeit leisten würde, wie die einstrahlende Energie in 2 Sekunden. Ein sehr wesentlicher Teil der gesamten Einstrahlung wird zur Wasserverdunstung verbraucht. Wenn auch der der Assimilation dienende Bruchteil der einstrahlenden Energie im Verhältnis zu dem zur Wasserverdunstung verwendeten unbedeutend erscheint, so ist die Akkumulation von Energie in den Pflanzen der Akkumulation im Wasserdampf doch fast gleichwertig, unter Einbeziehung verflossener geologischer Perioden (Steinkohle usw.) sogar bedeutend überlegen. Der Vergleich der Zahlen für assimilatorische Leistung und für Kohlenverbrennung bestätigt die oft ausgesprochene Behauptung, daß das heutige Geschlecht Raubbau schlimmster Art mit der Kohle treibt. (Naturwissenschaften **7**. 976—81. 19/12. 1919 Kiel.) BYK.

Martin Jacoby, *Über den Formaldehyd als Übergangsstufe zwischen der eigentlichen Assimilation und der Kohlenhydratbildung in der Pflanze.* An Blättern von Tropaeolum majus konnte Vf. bei Einw. von formaldehydhaltiger Luft im Dunkeln eine Zunahme des Trockengewichts gegenüber den Kontrollen feststellen. Abnahme des Gehaltes an W. fand dabei nicht oder nur ganz unerheblich statt. (Biochem. Ztschr. **101**. 1—6. 29/12. [24/9.] 1919. Berlin, Krankenhaus Moabit, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

G. Ciamician und **C. Ravenna**, *Über das Verhalten einiger organischer Substanzen in Pflanzen. XI. Mitteilung.* (X. Mitteilung: Gazz. chim. ital. **48**. I. 253; C. **1919**. I. 377.) Der erste Teil der Arbeit behandelt den Einfluß verschiedener organischer Substanzen auf das Wachstum der Pflanzen. Der zweite Teil behandelt Autoxydationen. Die drei Methylamine zeigen im Gegensatz zum Ammoniak eine gewisse Giftwrkg., die mit der Anzahl der Methylgruppen zunimmt. Dagegen sind die quartären Basen weniger giftig, beeinflussen aber das Aussehen der Pflanzen außerordentlich charakteristisch u. vertiefen die Farbe der Blätter. Theobromin wirkt weniger giftig als Kaffein; Methylharnsäure wirkt im Gegensatz zur Harnsäure etwas giftig. Ebenso erwiesen sich verschiedene Alkylderivate des Piperidins giftiger als das Piperidin selbst. Kodein (Methylmorphin) ist giftiger als Morphin, Chinin giftiger als Cinchonin, Cocain giftiger als Atropin u. a. m. Der Einfluß von Methylgruppen auf die Giftwrkg. wurde auch an einigen aromatischen Verbb. bestätigt gefunden. Außerdem wurden noch einige Kohlensäurederivate untersucht. Cyanamid und Guanidin erwiesen sich als giftig, während

Harnstoff eine außerordentlich kräftige Entw. der Pflanzen bewirkte. Kaliumcyanid und Kaliumcyanat zeigten Giftwrkg. Der Einfluß der giftigen Substanzen zeigt sich sowohl in der B. als auch in der Hydrolyse der Stärke.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten die durch vegetabilische Enzyme beeinflußten Oxydationsvorgänge mit den von CIAMICIAN u. SILBER unter dem Einfluß des Lichtes beobachteten verglichen werden. Es ergab sich, daß diese Einflüsse nicht immer korrespondieren. So gibt Toluol durch Autoxydation am Licht Benzoesäure, wird aber von den Enzymen der Spinatblätter nicht verändert. Oxalsäure wird in beiden Fällen fast vollständig oxydiert. Bernsteinsäure liefert am Licht Glyoxal, Acetaldehyd, Essigsäure und Propionsäure, mit Enzymen nur Acetaldehyd und eine durch Emulsin spaltbare Verb. Milchsäure gibt am Licht Acetaldehyd und Essigsäure, mit Enzymen nur Aldehyd. Mandelsäure, die am Licht Benzaldehyd u. Salicylaldehyd liefert, gibt mit Enzymen eine Verb., durch deren Hydrolyse sie zurückgebildet wird. In einer CO_2-Atmosphäre findet diese Rk. merkwürdigerweise nicht statt. Cumarin polymerisiert sich am Licht zu Hydrodicumarin, mit den Spinatenzymen nicht. Cyclohexanon, die Methylcyclohexanone und Menthone werden am Licht hydrolytisch zu den entsprechenden Fettsäuren aufgespalten und zu zweibasischen oder zu Ketonsäuren oxydiert. Mit Enzymen wurden keine zweibasischen Säuren derselben Art erhalten, sondern niedrige Fettsäuren u. zuweilen kleine Mengen Bernsteinsäure. Unter dem Einfluß der Enzyme findet also eine selektive Oxydation statt, die manchmal weiter, manchmal weniger weit geht, als unter dem Einfluß des Lichtes. Bemerkenswert sind die zuweilen beobachteten synthetischen Rkk. Versuche mit Benzoesäure zeigen, daß in der lebenden Pflanze eine viel energischere Oxydation stattfindet, als unter dem Einfluß der Enzyme toter Blätter. Das Oxydationsvermögen der Pflanzen u. besonders der lebenden wird nicht nur durch die gewöhnlichen Oxydasen bestimmt, sondern wahrscheinlicher durch protoplasmatische Enzyme, die in W. und anscheinend auch in Glycerin unl. sind. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 83—126. 10/11. [Jan.] 1919. Bologna.) POSNER.

P. Metzner, *Über die Wirkung photodynamischer Stoffe auf Spirillum volutans und die Beziehungen der photodynamischen Erscheinung zur Phototaxis.* Erste Mitteilung. Die Verss. an Spirillum volutans u. einigen anderen lebhaft beweglichen Organismen unter Benutzung von Eosin, Erythrosin und Methylenblau als Sensibilisatoren zeigten, daß solche Organismen unter dem Einfluß photodynamischer Wrkg. ihre Bewegung verlangsamen und schließlich noch vor dem Tode der Zelle ganz einstellen. (*Paramaecium caudatum* zeigte sich weit widerstandsfähiger als die Spirillen.) Dauert die Lichtwrkg. nicht zulange, so ist völlige Erholung möglich, auch findet keine Summierung wiederholter, aber nur vorübergehend wirkender Belichtungen statt. Der photodynamische Tod ist aller Wahrscheinlichkeit nach als reine Erschöpfung, nicht als Vergiftung aufzufassen.

Als neue Wrkg. photodynamischer Stoffe wurde beobachtet, daß an sich nicht lichtempfindliche Organismen unter ihrem Einfluß phobophototaktische Bewegungen ausführen können. Zwischen der Auslösung solcher Bewegungen durch aktive Farbstoffe und durch endogene biologische Sensibilisatoren bestehen vielleicht funktionell engere Beziehungen. (Biochem. Ztschr. **101**. 33—53. 29/12. [17/10.] 1919.) SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Verschiedene Notizen über Hefe und andere Pilze.* a) Zur Hefenernährung mit Malzabsud; andere Stickstoffsubstanzen als Pilznahrung. Die günstigsten Resultate hat Vf. mit Malzabsud erhalten, besonders gegenüber der Harnernährung. Die im Malz enthaltenen Amidokörper sind zugleich C- u. N-Nahrung für die Hefe. Harnstoff ist keine C-Quelle für Hefe. — Nach fünftägiger Einw. von 0,2%ig. Lsgg. von Kreatin, Hydantoin, Urethan,

Leucin, Sulfoharnstoff und Harnstoff wurden bemerkenswerte Unterschiede in der Wrkg. gefunden. Kreatin und Hydantoin wirken auf Algen (Spirogyra) sehr günstig; Urethan u. Leucin liefern zwar vollkommen gesunde Algen, deren Wachstum aber stehen geblieben ist. Die in Harnstoff gezogenen Algen zeigten keine Massenzunahme, sie waren meist dem Tode nahe, die Chlorophyllbänder waren stärkeleer, das Plasma war teilweise kontrahiert. Die in Sulfoharnstoff gezogenen Algen waren auch meist dem Tode nahe, zeigten aber in vielen Fällen noch Stärke. Den günstigen Effekt des Kreatins und Hydantoins führt Vf. auf die im labilen Zustande vorhandene CH_2-Gruppe zurück. Guanidin, Harnstoff und Sulfoharnstoff ernähren wegen mangelnder CH_2-Gruppe nicht, sie wirken infolge ihrer basischen Natur schädlich. — Glykokoll ist eine C-Nahrung für Spirogyra u. für Schimmelpilze; für Spirogyra nitida u. für Hefe ist Glykokoll eine N-Nahrung. Äthylendiamin, Diacetonamin, Aceton eignen sich nicht zur Ernährung. Acetamid und Formamid eignen sich nicht zur Hefeernährung, dagegen ist Acetamid eine gute Kohlenstoffquelle für Pilze. Indol und Skatol eignen sich nicht zur Ernährung. — Pikrinsäure, als freie Säure oder als Kaliumsalz, kann weder Pilze, noch Algen als Nahrung dienen; sie wirkt auf Algen noch giftiger, als auf Pilze. — Dicyan wirkt stark giftig; in bezug auf Nährkraft ist weder für Pilze, noch für grüne Pflanzen etwas zu erhoffen. — Methylamin, Trimethylamin, Äthylamin und Propylamin sind N-Quellen für Pilze.

b) Kann der Benzolkern zur Hefen- und Pilzernährung dienen? Im allgemeinen ist der Benzolkern untauglich für die Ernährung. Verss. wurden mit Phenol, Kresol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Gallussäure, Tannin, Saccharin angestellt. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

c) Versuche über organische Ernährung der Gerste mit Sulfitablauge und Harn. Die Düngung mit Harn und Sulfitlauge hat gute Erfolge gezeitigt, noch bessere, als die Düngung mit Ammoniak und Sulfitlauge. Für den Gerstenbau dürfte die Sulfitlauge Bedeutung gewinnen. (Vgl. Chem.-Ztg. **43**. 64; C. **1919**. II. 568.)

d) Nachtrag zu den Versuchen über Formaldehydbindung durch Fermente. Gleiche Verss. wie mit Emulsin (vgl. Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **1919**. 177; C. **1919**. I. 661) wurden auch mit Diastase und mit Trypsin angestellt unter Wägung des Hexamethylentetramins; diese Verss. führten zu keinem Resultat. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **59**. 1323—25. 20/12. 1919.) Rammstedt.

H. Will und **Franz O. Landtblom**, *Eine neue Torulaart, welche in Jungbier Trübungen verursacht.* Nach dem von H. Will aufgestellten System der Torulaceen (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 278; C. **1916**. II. 673; Ztschr. f. ges. Brauwesen **40**. 196) gehört die von den Vff. beschriebene Torula einem neuen Formenkreis innerhalb der II. Gruppe der Torulaceen an. Die neue Form ist Mycotorula turbidans Will benannt worden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **42**. 367—70. Wissenschaftl. Station f. Brauerei. München. 27/12. [Januar] 1919.) Rammstedt.

G. Sanarelli, *Über die Pathogenese der Cholera.* I. Mitteilung. *Die natürliche Abwehr des Bauchfells gegen Vibrionen.* (Veröffentlicht anläßlich des Jubiläums von E. Metschnikoff.) Neben eingehender Darst. der geschichtlichen Entw. und Erörterung der verschiedenen Ansichten gibt Vf. eine genaue Beschreibung von Verss., über deren Ergebnisse bereits an anderer Stelle (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 69; C. **1919**. I. 870) berichtet wurde. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 837—81. 3 Tafeln. Dez. 1919. Rom, Hygieneinst. d. Univ.) Spiegel.

4. Tierphysiologie.

S. Weiß, *Über die Bedeutung des erhöhten respiratorischen Quotienten bei for-*

cierter Atmung und erhöhter Muskelarbeit. Vf. zeigt an einer großen Reihe von Verss., daß aus der Erhöhung des respiratorischen Quotienten unter den genannten Umständen nicht eine erhöhte Inanspruchnahme von Kohlenhydraten gefolgert werden darf, daß sie vielmehr restlos durch eine Ausventilierung von CO_2 erklärt werden kann. (Biochem. Ztschr. **101**. 7—32. 29/12. [5/9.] 1919. Budapest, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Rietschel, *Ernährungserfolge mit spontan gesäuerter Milch.* Vf. ist der Ansicht, daß die chemische, wie bakteriologische Theorie von der Schädlichkeit der sauren Milch als Säuglingsnahrung unrichtig ist. Bei Verss. an einer größeren Reihe von Kindern ist niemals eine Störung beobachtet worden, die allein auf die Säuerung der Milch zurückzuführen gewesen wäre. (Münch. med. Wchschr. **67**. 35—36. 9/1. Würzburg, Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

Alexander Gabathuler, *Der Abbau der Eiweißkörper einiger Milcharten in den gebräuchlichsten Genußformen durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin, unter Berücksichtigung von Elektrolyt- und Nichtelektrolytzusätzen.* Unter ausgiebiger Besprechung der vorliegenden umfangreichen Literatur wird gezeigt, daß die Ansichten über die bekömmlichste Form artfremder Milch weit auseinandergehen. Auch die bisherigen Verss. im Reagensglase haben zu widersprechenden Ergebnissen geführt, was bei gleicher Versuchsanordnung nur auf verschiedene Beschaffenheit der Milch zurückgeführt werden kann. Vf. hat deshalb in ausgedehnten Versuchsreihen die in Deutschland vorwiegend für die Säuglingsernährung in Betracht kommenden Milcharten — *Kuh-*, *Ziegen-* und *Frauenmilch* — und zum Vergleiche noch eine sterilisierte Milch (*Berner Alpenmilch*) und *Nestles Kindermehl*, die Kuh- u. Ziegenmilch teils roh, teils nach verschiedenartiger Erhitzung, auf ihre Verdauungsfähigkeit geprüft. Die Objekte wurden zu diesem Zwecke mit künstlichem Magensaft und Pankreatin, teils mit jedem für sich, teils nacheinander behandelt, und die Verdampfungswrkgg. durch Bestst. des Gesamt-N und des Amino-N ermittelt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt:

Die Eiweißkörper einer einwandfreien Rohmilch werden tiefgehender aufgespalten, als diejenigen einer erhitzten Milch, wobei diejenigen der Ziegenmilch durch die Einw. der Wärme für peptische Spaltung ungeeigneter werden, als diejenigen der Kuhmilch. Schon verhältnismäßig geringgradige Hitzeeinww., wie sie bei den verschiedenen Pasteurisierungsverff. angewendet werden, erschweren die Aufspaltung durch Pepsinsalzsäure. Sowohl die Höhe, als die Dauer der Erhitzung finden ihren Ausdruck in einer weniger tiefgehenden Spaltung durch künstlichen Magensaft sowohl bei 2-, wie bei 24-stdg. Versuchsdauer. — Die Proteine verschiedener Milcharten und Milchpräparate werden durch gleiche Mengen Pepsinsalzsäure in verschiedenem Umfange aufgespalten. Bei 24-stdg. Einw. von Pepsinsalzsäure wird die Frauenmilch am tiefgehendsten aufgeschlossen; es folgen Ziegenmilch, Kuhmilch, Kindermehl und Alpenmilch; bei 2-stdg. Einw. kommt bei sonst gleicher Reihenfolge das Kindermehl an die zweite Stelle, nach Ansicht des Vfs. infolge der Ggw. der Eiweißkörper der Milch und des Weizenmehles, von denen diejenigen des letzten in den ersten 2 Stdn. weitergehend aufgespalten werden.

Durch 2-stdg. Einw. von Pankreatin auf das durch 2-stdg. Pepsinsalzsäurewrkg. entstandene Peptongemisch wurde die höchste prozentuale B. von Amino-N im Verhältnis zum Gesamt-N bei der Alpenmilch gefunden; dann folgen Frauenmilch, Kindermehl, Kuhmilch roh, Ziegenmilch roh, Ziegenmilch gekocht und Kuhmilch gekocht. — Durch direkte Einw. von Pankreatinlsg. auf die untersuchten Milcharten u. -präparate wurden die Eiweißkörper weitgehend aufgespalten, am meisten bei der Alpenmilch, dann in der Reihenfolge Frauenmilch, Kindermehl, Ziegenmilch roh, Ziegenmilch gekocht, Kuhmilch gekocht (2 Minuten) und Kuhmilch roh.

Die *Kuhmilchmolke* enthält weniger freie Aminogruppen, als Ziegenmilchmolke, 2,14 Amino-N zu 100 Gesamt-N gegen 3,57. Die Spaltung der Molkeneiweißkörper durch Pepsinsalzsäure ist bei Kuhmilch größer, als bei Ziegenmilch, bei gekochter Molke weitergehend, als bei roher. Auch durch Pankreatin geht die Spaltung bei Kuhmilch weiter, als bei Ziegenmilch, bei jener in rohem Zustande weiter, als in gekochtem, bei dieser umgekehrt.

$^1/_4$-molekulare Zusätze eines Elektrolyten (NaCl) fördern die Spaltung der Eiweißkörper durch Pepsinsalzsäure bei Kuh- u. Ziegenmilch, wenigstens in rohem Zustande deutlich, während entsprechende Zusätze eines Nichtelektrolyten (Glucose) sie hemmen. 5%ig. Zusätze von NaCl u. Glucose hemmen beide. Die Spaltung durch Pankreatin wird durch $^1/_4$-molekulare Zusätze beider Stoffe geringgradig erhöht, durch 5%ig. Zusätze herabgesetzt, letztes durch Glucose stärker, als durch NaCl.

Die *Bakterien der Kefirgärung* vermögen die Spaltung der Eiweißkörper durch Pepsinsalzsäure zu fördern, doch erreicht sie nicht den Umfang wie in der entsprechenden Rohmilch. Der Anteil des filtrierbaren N zum Gesamt-N nach 24-stdg. Einw. von Pepsinsalzsäure ist bei der rohen Ursprungsmilch am größten, verkleinert sich durch das Pasteurisieren, wird durch Einw. der lebenden Kefirbakterien abermals etwas geringer und sinkt auf die Hälfte in der mit Bakterien versetzten, dann abermals aufgekochten pasteurisierten Milch. Die Aufspaltung der Eiweißkörper von fertig vergorenem Kefir ist eine etwas bessere. — Die lebenden *Bakterien der Yoghurtgärung* vermögen die peptische Aufspaltung der Milcheiweißkörper ganz bedeutend zu erhöhen, noch beträchtlich über die Spaltungsgröße der rohen Ursprungsmilch hinaus. Der Anteil des filtrierbaren N nach 24-stdg. Einw. von Pepsinsalzsäure ist bei der rohen Ursprungsmilch am größten, bei der mit lebenden Yoghurtbakterien versetzten am kleinsten, dabei im umgekehrten Verhältnis zur Höhe des Säuregrades im Filtrat. Fertig vergorener Yoghurt zeigt bei der peptischen Spaltung gleiche Verhältnisse, durch Hefezellen verunreinigter bedeutend weniger umfangreiche Aufspaltung durch Pepsinsalzsäure.

Sehr wahrscheinlich waren bei denjenigen Verss., wo gekochte Milch weitergehenden Abbau der Eiweißkörper aufwies, als rohe, Keime im Spiele, die hemmend auf die Spaltung einwirkten. Die praktische *Milchkontrolle* soll sich nicht mit der Feststellung der Keimzahl einer Milch begnügen, sondern auch die Art der Keime feststellen. Es bleibt ferner festzustellen, in wie weiten Grenzen die Verimpfung gewisser, den Eiweißabbau fördernder Bakterien (Milchsäurebildner) auf pasteurisierte Milch dem menschlichen, namentlich jugendlichen oder schwachen, Organismus Vorteile zu bringen vermag. (Fermentforschung **3**. 81—192. 8/1. Davos, Lab. der Allg. Davoser Kontroll- u. Zentralmolkerei A.-G.) SPIEGEL.

Robert Lenk, *Zur Frage der Sensibilisierung in der Strahlentherapie.* Von RHORER (Dtsch. med. Wchschr. **44**. 1394) ist empfohlen worden, tuberkulöse Lymphome nach ihrer Infiltration mit einer 10%ig. Jodkaliumlsg. zu bestrahlen. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Ergebnis, daß das angegebene Verf. die Heilung eines Lymphoms nicht in merklicher Weise beschleunigt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 12—13. 1/1. Wien, Zentral-Röntgenlab. des Allgemeinen Krankenhauses.) BORINSKI.

A. Böttner, *Zur Röntgentherapie der Polycythämie nebst einigen Bemerkungen zur Röntgentherapie der Leukämie.* Vf. empfiehlt bei Polycythämie eine systematische Röntgentiefenbestrahlung unter strenger Kontrolle des Blutbildes, besonders des Leukocytenbefundes. Bei der Leukämie wird ebenfalls zweckmäßig eine Bestrahlung des Knochensystems vorgenommen, dem hier jedoch eine intensive Milzbestrahlung vorausgeschickt ist. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 66—67. 15/1. Königsberg i. Pr., Mediz. Klinik der Univ.) BORINSKI.

Otto Strauß, *Betrachtungen zur Strahlentherapie der chirurgischen Tuberkulose.* Eine dringende Empfehlung der Strahlentherapie zur Behandlung der Knochen- u. Gelenktuberkulose. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 39—41. 8/1. Berlin, Röntgenabteil. der Kaiser WILHELM-Akademie.) BORINSKI.

Wolfgang Heubner, *Die „physikalische Theorie" der pharmakologischen Wirkungen. Bemerkungen zu I. Traubes Abhandlung.* (Vgl. TRAUBE, Biochem. Ztschr. **98**. 177; C. **1920**. I. 95.) Kritik an der einseitig physikalischen Auffassung TRAUBEs und der Art, wie er gegenteilige Forschungsergebnisse zu erklären sucht. „Ein lebendiger Organismus ist ganz gewiß kein Reagensglas, aber noch viel weniger ein Stalagmometer." (Biochem. Ztschr. **101**. 54—61. 29/12. [13/11.] 1919. Göttingen, Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

C. G. Mac Arthur und **G. D. Caldwell**, *Die spezifische Wirkung von Arzneimitteln auf Phosphatide.* Arzneimittel beeinflussen die Autooxydation von Lecithin. Eine der Möglichkeiten spezifischer Wrkg. besteht in der Beeinflussung der Oxydation im Gewebe. Obgleich gewisse Verbb. (besonders Herzmittel) sich mit Herzlecithin verbinden, sind sie nicht spezifisch, da sie sich in derselben Weise mit Gehirnlecithin verbinden. Das würde darauf hindeuten, daß die besondere Wrkg. dieser Mittel auf einer Beeinflussung der Bestandteile der Zelle selbst, nicht aber des Phosphatids beruht; die Lipoide in der Oberfläche der Gewebszellen könnten aber bestimmend sein für die Menge Arzneimittel, die eintreten könnte. — Inwieweit die Phosphatide durch Zugabe von Arzneimitteln, wie Digitalis, Strophanthin, Veratrin, Convallamarin, Saponin, Aconitin, Strychnin, Kaffein, Theobromin, Chloral, Äther, Chlf., Phlorrhizin, Nicotin, Urethan, Cocainchlorhydrat, Morphinsulfat, Atropin, beeinflußt werden, wurde gemessen durch Änderung der zur Fällung der betreffenden Phosphatidemulsionen nötigen Menge Chlorcalcium (vergl. W. KOCH, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 2. 239). Die Fällungsgrenzen von Lecithinlsgg. durch Chlorcalcium sind verschieden, wenn verschiedene Salze der genannten Mittel angewandt werden. Bei einer vergleichenden Unters. muß man die freien Alkaloidbasen verwenden. Je größer die Konz. des Alkaloids ist, desto mehr davon tritt in Verb. mit dem Lecithin. Es ließen sich keine Anhaltspunkte dafür finden, daß Cuorin und Kephalin eher einer spezifischen Wrkg. unterworfen sind, als Lecithin. (Amer. Journ. Pharm. **89**. 435—41. Oktober 1917. Chicago, Biochem. Lab.) BACHSTEZ.

Rudolf Decker, *Die Bekämpfung postoperativer Durstzustände mittels Cesol-Merck.* Cesol (Herst. MERCK, Darmstadt) ist ein Derivat des Pyridins, das sich im W. gut lösen läßt und in Form von subcutanen Injektionen dem Körper einverleibt wird. Zur Bekämpfung von den nach Operationen auftretenden Durstzuständen hat es sich gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1494. 26/12. 1919. München, Hofrat Dr. DECKERs Sanatorium für Magen-, Darm- u. Stoffwechselkrankheiten.) BORINSKI.

Karl F. Beck, *Behandlung des Erysipels durch Einführung von Jodionen in die Haut (Jodiontophorese).* Die zur Jodiontophorese benötigte Apparatur, bestehend aus einer Stromquelle, Elektroden, Jodlsg. und Tupfer, wird beschrieben. Ferner werden Angaben über die Ausführung des Verf. gemacht. In einem Nachtrag wird darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, sich genau an die angegebene Methodik zu halten. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es sicher, daß das Erysipel durch die Jodiontophorese spezifisch beeinflußt wird. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1467—71. 19/12. 1919. München, Chirurg. Abt. d. Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

G. Blank, *Über Pyoktaninanwendung in der inneren Medizin.* Vf. empfiehlt bei Erkrankungen der Mundschleimhaut mehrmals täglich wiederholte Pinselungen mit $1^0/_0$ig., wss. Lsg. von Pyoktanin oder Betupfen mit dem Pyoktaninstift. Bei Soor, Stomatitis in allen Formen hat sich Pyoktanin gleichfalls bewährt, wenn man

es in geringer Konz. Kamillentee, der als Gurgelwasser benutzt wird, hinzufügt. Ferner hat es günstige Wrkgg. bei Decubitus und bei der Spülbehandlung chronischer Schleimhauterkrankungen der Blase gezeigt. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1474—75. 19/12. 1919. München, Med. Abt. des Krankenhauses.) BORINSKI.

J. Morgenroth und **L. Abraham**, *Über chemotherapeutische Antisepsis. II. Quantitative Untersuchungen zur Tiefenantisepsis mit Vuzin.* (Vgl. J. MORGENROTH, Dtsch. med. Wchschr. **45**. 505; C. **1919**. III. 71.) Es wird über Verss. berichtet, deren Ziel war, eine rationelle Dosierung des Vuzins bei der Tiefenantisepsis zu ermöglichen. Die Versuchstechnik wird beschrieben. Aus den Verss. ging hervor, daß noch bei einer Konz. des Vuzins von 1 : 2000 eine vollständige Sterilisation eintritt, daß bei 1 : 4000 der weitaus größte Teil der Keime vernichtet ist, u. daß selbst bei 1 : 8000 und 1 : 16000 eine nachweisbare Keimverminderung eintritt. Als Mittelwert der Desinfektionswrkg. des Vuzins kann die Konz. 1 : 2000 angesehen werden bei Abimpfung nach 24 Stdn. Ferner zeigte sich, daß das Eucupin, dem im Reagensglas cr. die halbe Wirkungsstärke des Vuzins zukommt, im Tiervers. nahezu auf gleicher Stufe mit dem Vuzin steht. Für die praktischen Zwecke der Tiefenantisepsis steht das Eucupin demnach nicht erheblich hinter dem Vuzin zurück. Vergleichende Verss. mit Chinin, Hydrochinin und Optochin ergaben, daß die Desinfektionswrkg. dieser drei Verbb. kaum nennenswert ist. Verss., konz. Lsgg. des Vuzins mit Hilfe von A. herzustellen, führten zu der Beobachtung, daß wss., auch mit A. versetzte Vuzinlsgg. nicht haltbar sind, und zwar in der Weise, daß eine erhebliche Abschwächung im Tiervers. auftritt, der eine solche im Reagensglasvers. nicht parallel zu gehen braucht. Vuzin- und Eucupinlsgg. müssen daher täglich neu hergestellt werden. Nimmt man den Mittelwert für die Desinfektionskraft des Vuzins, 1 : 2000, zum Ausgang, und macht die Annahme, daß bei Chinin, Hydrochinin und Optochin eine Verdünnung 1 : 50 zur vollständigen Desinfektion des Unterhautbindegewebes genüge, so ergibt sich, daß die drei genannten Verbb. ca. 40-mal schwächer wirken als Vuzin. Dividiert man den im Reagensglasvers. gewonnenen Desinfektionswert durch denjenigen in vivo, so erhält man einen Quotienten, den Vf. als den absoluten Desinfektionsquotienten bezeichnet. Für das Vuzin wäre also die in vitro abtötende Konz. 1 : 8000 durch die im Bindegewebe noch voll wirksame Durchschnittsverdünnung 1 : 2000 zu dividieren. Der absolute Desinfektionsquotient betrüge dann $^1/_{40}$. Bei einem idealen Desinfektionsmittel müßte der Desinfektionsquotient ca. 1 sein. Die Desinfektionswrkg. wäre dann im Bindegewebe gleich derjenigen in vitro. Dies wäre nur möglich, wenn die betreffende Verb. überhaupt nicht oder nur sehr langsam resorbiert würde, oder aber wenn bei normaler Resorption ihre Wrkg. ungemein rasch erfolgte. Weiterhin würde dieser Wert 1 ausdrücken, daß eine nennenswerte Hemmung durch den Eiweißgehalt der Gewebsfl. oder durch Bindung an Gewebselemente nicht erfolgt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 57—60. 15/1. Berlin, Bakt. Abt. des Pathol. Inst. u. der Abt. f. Chemotherapie d. Inst. f. Infektionskrank. ROBERT KOCH.) BORINSKI.

B. Ulrichs, *Über kombinierte Gold- und Strahlenbehandlung bei der Drüsentuberkulose.* Die Goldbehandlung mit *Krysolgan* „Höchst" eignet sich zur spezifischen Behandlung besonders für tuberkulöse Lymphome und Tuberkulide und ist der Tuberkulinbehandlung mindestens gleichwertig, wenn nicht überlegen. Die Goldwrkg. kann in wirksamer Weise durch Strahlenbehandlung (Quarzlampe u. Röntgen) unterstützt werden. Ein vorsichtiger Vers. mit Goldbehandlung ist bei Hilustuberkulose u. bei proliferativ entzündlicher Spitzentuberkulose (Erreger: Drüsenbacillus KOCH) empfehlenswert, bei schweren, exsudativ entzündlichen, bezw. käsigen Lungenprozessen (Erreger: Humanolongus SPENGLER, teils allein, teils in Mischinfektion mit Humanobrevis) zu widerraten. Abgesehen von einer schweren Komplikation durch fieberhaftes Ekzema erythematodes (Goldvergiftung), hat sich das

Krysolgam als völlig ungiftig erwiesen. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 14—16. 1/1. Finsterwalde, Krankenhaus.) Borinski.

Georg Rosenow, *Heilung der Pneumokokkenmeningitis durch Optochin.* Beschreibung eines Falles von Pneumokokkenmeningitis, in dem durch zweimalige intralumbale Optochininjektion eine völlige Sterilisierung des Liquors erzielt, und die Kranke dauernd geheilt wurde. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 9—10. 1/1. Königsberg i. P., Med. Klinik d. Univ.) Borinski.

W. Kolle, *Weitere Mitteilungen über Silbersalvarsan.* Die bisher bekannt gewordenen klinischen Erfahrungen mit Silbersalvarsan haben gezeigt, daß eine weitgehende Kongruenz zwischen den tierexperimentellen Ergebnissen und den Erfahrungen der Therapeuten besteht. Das Ag nimmt unter der Schwermetallen, die chemotherapeutisch in Frage kommen, eine Ausnahmestellung ein. Während die übrigen Schwermetalle (Cu, Au, Pt) zwar ebenso wie das Ag eine Aktivierung des Salvarsanmoleküls bewirken, geht mit dieser eine Erhöhung der Giftigkeit parallel. Das Ag dagegen verleiht dem Salvarsan keine erhöhte Giftigkeit, wohl aber eine verstärkte Wirksamkeit, die auf der spezifischen Wrkg. des Silbers und seiner Verbb. beruht. Bezüglich der Gefahrenschwelle steht das Silbersalvarsan höchstwahrscheinlich erheblich günstiger da als das Altsalvarsan, Neosalvarsan u. Salvarsannatrium. Vor dem Neosalvarsan hat das Silbersalvarsan den Vorzug, daß es sich nur sehr langsam oxydiert. Bedenken gegen eine kombinierte Behandlung mit Hg bestehen nicht im höheren Maße als beim Alt- u. Neosalvarsan. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 33—37. 8/1. Frankfurt a. M., Georg Speyer-Haus.) Borinski.

F. Klewitz, *Über Chinidin bei Vorhofflimmern.* Bei 15 mit Chinidin behandelten Fällen mit Vorhofflimmern wurde nur einmal ein nachhaltiger Erfolg beobachtet, während bei den übrigen Fällen eine Wrkg. nicht festgestellt werden konnte. Auf die Stauungserscheinungen hatte das Chinidin keinerlei Einfluß. In zwei Fällen zeigt das Chinidin eine ungünstige Wrkg. auf den Kreislauf. In einigen Fällen, in denen die Chinidintherapie versagte, wurden günstige Ergebnisse mit einer kombinierten Chinin-Digitalisbehandlung erzielt. (Dtsch. med. Wschr. **46**. 8—9. 1/1. Königsberg i. Pr., Med. Klinik d. Univ.) Borinski.

W. Haug, *Zwei Fälle von Luminalvergiftung.* Nach Darreichung von Luminal in Gaben von 0,1, die dreimal täglich verabfolgt wurden, trat in einem Fall 4 Wochen nach Beginn der Behandlung plötzlich unter hohem Fieber und blutigschleimigen Durchfällen ein scharlachartiges Exanthem auf. Nach Aussetzen des Medikamentes trat Heilung ein. In einem zweiten Fall trat bereits nach 11-tägigem Luminalgebrauch hohes Fieber und scharlachartiges Exanthem ein, dazu reichlich schleimige Durchfälle ohne Blut; Albuminurie, schwere Beeinträchtigung des Sensoriums. Bei Aussetzen des Luminals schwanden wiederum die Erscheinungen. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1494. 26/12. 1919. Magdeburg-Sudenburg, innere Abt. d. Krankenanstalt.) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Albrecht Fruböse, *Über den Einfluß des Natrium-, Kalium- und Calciumchlorids, sowie verschiedener Zucker auf die Automatie der glatten Muskulatur des Froschmagens.* Die Verss. wurden am ausgeschnittenen Muskelring des Froschmagens angestellt, der, ohne merklichen Unterschied zwischen Beibehaltung u. Entfernung der Schleimhaut, in Ringerscher Lsg. rhythmische Spontankontraktionen bis 2—3 Tage hindurch zeigt. Verminderung des NaCl-Gehaltes der Lsg. unter 3,05‰ bei Aufrechthalten der Isotonie durch entsprechenden Zusatz von Traubenzucker verstärkt die Kontraktionshöhe und vermindert die Frequenz, Vermehrung hat den umgekehrten Einfluß. Der wechselnde Traubenzuckergehalt bietet nicht

den Anlaß zu diesen Veränderungen. Erhöhung des osmotischen Druckes wirkt im Sinne der Verminderung, seine Herabsetzung im Sinne der Vermehrung des NaCl-Gehaltes. Erhöhung des Gehaltes an KCl über die Norm hatte selbst bei gleichen Konzz. sehr verschiedenen Einfluß, doch scheinen im allgemeinen kleine Mengen erregend, große lähmend auf die Kontraktionen zu wirken. Vermehrung des Gehaltes an $CaCl_2$ auf das Doppelte, zuweilen auch noch auf das Dreifache des Normalen erhöht die Kontraktionen, während noch höhere Konzz. sie zu schädigen scheinen. Die Frequenz wird bei geringen und mäßigen Konzz. nicht nachweisbar beeinflußt. Ausgesprochen gegensätzliche Wrkg. von K und Ca besteht demnach nicht. Vermehrt man den Gehalt an beiden gleichzeitig (bis zum Fünffachen), so tritt in der Regel Zunahme der Kontraktionshöhe ein, ganz ähnlich wie bei Verminderung des NaCl.

Bei konstantem Verhältnis der Ionenkonzz. ist die Wrkg. von der absol. Konzentrationshöhe abhängig. Ist die Konz. von $K^{\cdot} + Ca^{\cdot\cdot}$ in gleichem Verhältnis gegenüber derjenigen von $Na^{\cdot}$ vermehrt, so ist bei höherem Gehalt an Gesamtionen die Frequenz höher, die Kontraktionshöhe geringer als bei niedrigerem. An der Kontraktionshöhe äußert sich ein Unterschied auch bei Verdünnung der RINGERschen Lsg. auf das Doppelte, falls der osmotische Druck durch Traubenzuckerzusatz aufrechterhalten wird, während sonst die Kontraktionen sehr schnell aufhören. — Ersatz von NaCl — bis zu 1‰ herunter — durch Lävulose, Rohrzucker oder Arabinose wirkt ähnlich, wie derjenige durch Traubenzucker, doch zeigen die einzelnen Kurven Abweichungen, besonders in der Frequenzerhöhung. Die einzelnen *Zucker* beeinflussen also die Automatie der glatten Muskulatur in spezifischer Weise. — Zusatz von *Harnstoff* (3‰) wirkt an sich kaum schädigend. Ersetzt man aber das NaCl bis auf 1‰ durch Harnstoff, so lassen die Kontraktionen, wie bei stärkerer Herabsetzung des osmotischen Druckes, nach kurzer Zeit nach. Der Harnstoff dringt also offenbar in kurzer Zeit in die automatisch tätigen Zellen ein. (Ztschr. f. Biologie **70**. 433—76. 2 Tafeln. 29/12. [11/8.] 1919. Marburg, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Besredka, *Über die Schutzimpfung gegen die typhoiden Erkrankungen auf peroralem Wege.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur **33**. 557; C. **1919**. III. 891.) In Ergänzung u. Fortsetzung früherer Veröffentlichungen berichtet Vf. über Erfahrungen und Verss., deren Ergebnisse er folgendermaßen zusammenfaßt: Die subcutane Schutzimpfung gegen typhusartige Erkrankungen verleiht dem Menschen eine viel geringere Immunität als diejenige, die einer paroral erworbenen Erkrankung folgt. Beim Kaninchen verleiht Infektion mit lebendem Virus per os keine Immunität, auch nicht bei 10-tägigem Zwischenraum zwischen der Absorption des Virus und der Prüfung (im Gegensatze zu den Beobachtungen an Mäusen). Dagegen verhält sich das Kaninchen, wenn der peroralen Infektion eine Zufuhr von Galle vorausgeschickt wurde, wie der Mensch, indem es eine dauerhafte Immunität gewinnt.

Die Prüfung des so geimpften Kaninchens läßt die gleichen Antikörper erkennen, wie nach Schutzimpfungen auf jedem anderen Wege. Im Laufe der peroralen Immunisierung verschwinden diese Antikörper aus dem Blute, die erworbene Immunität ist also von dem Gehalte des Serums an Antikörpern unabhängig. Auch besteht kein Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen: Die Einführung von lebendem Virus ohne Galle erzeugt Antikörper ohne Immunität, das Umgekehrte tritt nach Einführung von erhitztem Virus mit Galle ein. — Auf die Einführung von lebendem Virus folgt eine starke B. von Agglutininen sowohl beim frischen Kaninchen als auch nach vorheriger Verzehrung von erhitzten Bacillen für sich. Diese B. von Agglutininen nach Einführung des lebenden Virus ist viel geringer bei einem Tiere, das früher erhitzte Bacillen nebst Galle verzehrt hatte. Dieser Unterschied ist bedingt durch die Durchlässig-

keit des Darmes für das Antigen in den beiden ersten Fällen und die verhältnismäßige Undurchlässigkeit im letzten. Das Undurchlässigwerden des Darmes ist der Ausdruck seiner örtlichen Schutzimpfung: Das Kaninchen, dessen Darm für Typhus- oder Paratyphusvirus undurchlässig geworden ist, ist geschützt.

Die Mikrobenfütterungen können vervielfacht werden, sie können mit lebendem oder erhitztem Virus erfolgen, ohne daß das Tier Nutzen davon hat. Dagegen sichert eine einzige Verzehrung von erhitztem Virus im Geleit von Galle dem Kaninchen eine feste Immunität. Diese tritt mit großer Schnelligkeit auf, was die Beteiligung von Antikörpern wenig wahrscheinlich macht. Diese künstliche Immunität beruht vielmehr, wie die natürliche, auf derjenigen der Darmwand. Ihr Mechanismus erklärt sich durch den Wechsel der Schranke, welche die Darmschleimhaut dem Virus entgegenstellt, u. die je nach den Umständen normal oder durch die Galle verändert ist. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 882—903. Dez. 1919.) Spiegel.

Viktor Hufnagel, *Therapeutische Hautimpfungen mit Alttuberkulin.* Erwiderung auf die Ausführungen von Wideröe. (Vgl. Münch. med. Wchschr. **66**. 780; C. **1919**. III. 579.) (Münch. med. Wchschr. **66**. 1495. 26/12. 1919.) Borinski.

Felix Klopstock, *Die Immunisierung gegen Tuberkulose mittels Kaltblütertuberkelbacillen im Tierversuch.* Vf. faßt die Ergebnisse, die eigene Arbeiten und die Verss. anderer Autoren gezeitigt haben, folgendermaßen zusammen: Vorbehandlung mit Kaltblütertuberkelbacillen ruft in der Mehrzahl der Experimente eine Verzögerung im Ablauf der tuberkulösen Infektion hervor, schützt die Tiere aber nicht vor einer tödlich verlaufenden Infektion. Auch gegen eine natürliche Perlsuchtinfektion löst vorangangene Behandlung mit Kaltblüterpassagentuberkelbacillen nur einen vorübergehenden Impfschutz aus. Behandlung tuberkulös infizierter Meerschweinchen mit Impfungen von Kaltblütertuberkelbacillen sind, selbst wenn die Kaltblütertuberkelbacilleninjektionen bereits 6 Tage nach der Infektion mit virulenten Tuberkelbacillen einsetzen, auf den Ablauf der tuberkulösen Infektion ohne Einfluß. Heilungen der natürlichen Perlsuchtinfektion durch Behandlung mit Kaltblüterpassagetuberkelbacillen sind nicht bestätigt worden. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 6—8. 1/1. Berlin, Univ.-Poliklinik für Lungenkranke.) Borinski.

Luise Bossert und **Otto Bossert**, *Klinische Erfahrungen mit dem Friedmannschen Tuberkuloseheilmittel bei Kindern mit chirurgischer Tuberkulose.* Vff. berichten über ihre Erfahrungen an 40 Patienten und kommen zu dem Ergebnis, daß die Möglichkeit einer günstigen Beeinflussung chirurgischer Tuberkulosen durch das Friedmannsche Mittel zwar besteht, daß aber häufig auch Mißerfolge und selbst Schädigungen eintreten. Sie sind der Ansicht, daß man auf das Friedmannsche Verf. verzichten kann, weil die Luft und Sonnenbestrahlung mehr leistet. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 41—44. 8/1. Breslau, Univ.-Kinderklinik.) Borinski.

Franz Blumenthal und **Asta von Haupt**, *Immunisatorische Vorgänge bei der Trichophytie des Menschen.* Bei der tiefen Trichophytie lassen sich in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle komplementbindende Antikörper im Serum der Patienten nachweisen. Bei der oberflächlichen Trichophytie gelingt deren Nachweis nur ausnahmsweise. Im allgemeinen geht die Menge der Antikörper direkt proportional zu der Schwere der klinischen Erscheinungen. Allergierk. und Antikörperbildung verlaufen häufig, aber nicht immer, parallel. Einen wesentlichen Einfluß auf die Antikörperbildung zeigt die Vorbehandlung mit Trichophytinen. Sämtliche mit Trichophytin vorbehandelten Fälle zeigten bis auf einen Komplementbindung. Auf der Anregung der Antikörperprod. durch die Trichophytininjektion dürfte ein Teil ihrer therapeutischen Wrkg. beruhen. Die Rk. ist ebenso wenig wie die Allergierk. streng spezifisch. Sie kommt auch in Fällen von Sycosis non parasitaria und bei tuberkulösen Drüsen vor, auch geben einzelne Trichophytine mit syphilitischen Seren hin und wieder positive Wassermannsche Rk. Eine

reine Zellimmunität, die nur das Hautorgan betrifft und der Trichophytie eine Sonderstellung unter den Infektionskrankheiten einräumen würde, liegt nicht vor. Auch bei der Trichophytie spielen humorale Immunitätsvorgänge eine Rolle. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 37—39. 8/1. Berlin, Univ.-Klinik u. -Poliklinik f. Hautkrankheiten.) Borinski.

Oskar Fischer, *Erfolgreiche Behandlung eines Falles von chronischem Nasenrotz mittels Autovaccine.* Die Stellung der Diagnose in dem vorliegenden Fall durch serologische Unters. des Blutes, Nachweis von Rotzbacillen u. die Malleinaugenprobe wird beschrieben. Durch Behandlung mit einer von Marxer hergestellten Autovaccine wurde Besserung des Leidens erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 73—75. 15/1.) Borinski.

W. Baumann, *Das Verhalten des Liquor cerebrospinalis bei experimenteller Anämie und vitaler Färbung.* Bei experimenteller Hämolyse tritt das im Blut gelöste Hämoglobin nie in den Liquor über. Hierin besteht ein deutlicher Unterschied zu den Gallenfarbstoffen. Da es sich bei den Farbstoffen um Methylpropylpyrrolderivate handelt, könnte der Hinderungsgrund für den Übertritt des Hämoglobins in der Bindung an das Globin zu suchen sein. Ebenso wie das Hämoglobin verhalten sich die untersuchten Farbstoffe Pyrrol- und Trypanblau. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 10—11. 1/1. Tübingen, Med. Klinik d. Univ.) Borinski.

W. Böttcher, *Über die Bedeutung der Sekrete der männlichen, akzessorischen Geschlechtsdrüsen.* Das Sekret der akzessorischen Geschlechtsdrüsen des männlichen Individuums stellt ein Schutzkolloid dar, welches die spermatozide Wrkg. des sauren Vaginalsekrets mindestens so lange zu behindern vermag, daß die Spermatozoen Zeit haben, das Uterusinnere, welches alkalisch reagiert, zu erreichen. Da es das Ejakulat voluminöser macht, wird einem Teil des Ejakulats Gelegenheit gegeben, die in ihm enthaltenen Spermatozoen leichter an das Os uteri externum heranzubringen. Schließlich wirkt es durch seinen Gehalt an Chlornatrium lebensanregend und lebenserhaltend auf die Spermatozoen. (Münch. med. Wchschr. **67**. 45. 9/1. Leipzig.) Borinski.

6. Agrikulturchemie.

A. Felber, *Die Magnesia als Düngemittel.* Vf. beklagt, daß man bisher in der Pflanzenernährungslehre der Magnesia zu wenig Bedeutung beigelegt habe; daß die Magnesia vielmehr eine wichtige Rolle spiele, zeigt der Umstand, daß die Samen z. B. beträchtlich mehr MgO enthalten wie CaO. Die günstigen Resultate, die man namentlich in Holland mit schwefelsaurer Kalimagnesia erzielt habe, sprechen auch dafür, daß man bisher die Düngewrkg. der Magnesia unterschätzt habe. Diese günstigen Resultate in der Praxis wurden bestätigt durch eine Anzahl Düngungsverss. des Kalisyndikats mit Kaliumsalzen zur Prüfung der Wrkg. auf verschiedenen Böden; es zeigte sich, daß die höchsten Kartoffel- und Stärkeerträge durch eine neue Zusammenstellung (KCl + Kieserit, also schwefelsaures Magnesium) erzielt wurde. Vf. fordert daher, die Prüfung der Magnesiafrage energisch in die Hand zu nehmen; er verwirft die Lehre vom Kalkfaktor (bestimmte Beziehungen von MgO-Gehalt zu CaO-Gehalt), bestreitet, daß MgO CaO ersetzen könne, und will vorerst die Grundlagen richtiggestellt wissen, ehe weitere Schlüsse gezogen werden können. (Ernährung d. Pflanze **15**. 73—75. 1.—15. Okt. 86—88. 1.—15. Nov. 1919. Berlin-Dahlem.) Volhard.

Friedrich Riedel, *Die Ausnutzung der Hochofenabgase zur Kohlensäuredüngung.* Verss. größeren Umfangs mit Gewächshäusern und Freilandanlagen ergaben bei Zufuhr von Hochofenabgasen zwei- bis dreifach höhere Erträge als bei unbegasten Pflanzen (Ricinus, Tabak, Tomaten, Gurken, Spinat, Rübstiel, Kartoffeln, Lupinen, Gerste). Die Kohlensäuredüngung ist viel wirksamer als selbst eine verstärkte

Bodendüngung aus Stallmist und Kunstdünger. Besonders bemerkenswert ist, daß durch die Begasung auch die Bodendüngung besser ausgenutzt wird. Die Kohlensäuredüngung kommt umsomehr zur Geltung, je besser der Boden ist. Die einfachen Betriebsverhältnisse solcher Kohlensäuredüngungsanlagen lassen das Verf. unter einigermaßen günstigen Umständen wirtschaftlich durchführbar erscheinen. (Stahl u. Eisen **39**. 1497—1506. 4/12. 1919. Essen/Ruhr.) GROSCHUFF.

R. Falck, *Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzmittel für den Pflanzenschutz.* Zur Bewertung des Wirkungsgrades von Holzschutzmitteln im Laboratorium werden gleichartige Holzklötzchen von bestimmter Größe mit abgemessenen Lsgg. bekannter Konz. getränkt, getrocknet u. dann einem entwickelten Schwammherde von best. Art u. Größe ausgesetzt. Die auf diesem Wege erhaltenen Werte stimmen mit den Ergebnissen der Praxis gut überein. Zum Schutz des Holzes ist eine 3—30 mal höhere Konz. der wirksamen Substanz erforderlich als etwa bei nährstoffreichem Agar- oder Gelatinesubstrat; daher scheiden Schwermetallsalze wie $HgCl_2$ usw. mit Rücksicht auf den Preis u. die korrodierende Wrkg. der an sie gebundenen starken Säuren auf die Holzfaser als Holzschutzmittel aus. Den hinsichtlich hoher Wirksamkeit, Haltbarkeit, Neutralität gegen die Holzfaser, Farbvermögen (zur Kontrolle), Geruchlosigkeit, geringer Giftigkeit für Mensch u. Tier zustellenden Anforderungen entspricht am weitgehendsten das Fluornatrium, ein spezifischer Giftstoff für die Mycelien höherer Pilze (Basidio-Myceten), ferner von organischen Körpern das Dinitroorthokresol u. das 2,4-Dinitrophenol, welch letztere durch ihre zwar an sich geringe, aber in der Wärme stark vermehrte Löslichkeit die Möglichkeit einer leichten Einführung in das Holz u. einen geringen Verlust durch Auswaschen bei Regen etc. gewährleisten. Zur leichten Kontrolle der Schutzwrkg. mittels der Farbkraft hergestellte Mischungen beider Arten von Schutzmitteln kommen als Schwammschutz RÜTGERS (85—95 Tle. NaF, 5—15 Tle. Dinitrophenol etc.) und Basilit (NaF, Dinitrophenolanilin) in den Handel.

Die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden gewonnenen Kunstharze, wie Resinol M, sind für die Schwammbekämpfung infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit von zu geringer mycoider Wrkg., entfalten aber durch den hohen Grad von Klebkraft und Unabwaschbarkeit eine gleiche germicide Wrkg. gegen die Sporenkeimung saprophytischer u. fakultativ parasitischer Schimmelpilze wie die üblichen Spritzmittel z. B. $Cu(OH)_2$, indem sie bei verhältnismäßig geringem Hemmungswert den prophylaktischen Schutz der angreifbaren Organoberflächen der Pflanzen für lange Dauer erhalten. Zur Herst. von Resinolbrühen geht man von konz. Resinollsgg., mit 1 kg Resinolharz, 1 l $^{10}/_1$-n. NaOH (alkalisch), bezw. 1 l $^5/_1$-n. NaOH (alkaliarm) auf je 3 l W. aus. Zur praktischen Verwendung kommt entweder *Resinolkalkbrühe*, die aus einer Mischung von 300 g der alkal. Resinollsg. auf 5 l W. u. 300 ccm $CaCl_2$-Lsg. 1,14 auf 5 l W. vor dem Gebrauch frisch bereitet wird, wegen ihrer seifenartig schäumenden Beschaffenheit, sowie ihrer rasch und vollständig unter Abscheidung von neutralem $CaCO_3$ vor sich gehenden Zersetzung u. ihrer beträchtlicheren Adhäsionskraft für den Schutz schwer benetzbarer Pflanzen geeignet ist, oder *Resinolmagnesiabrühe* aus 300 ccm Resinollsg. alkal. auf 5 l W. u. 125 g Bittersalz auf 5 l W. in Betracht, welche bei stärkster Hemmungswrkg. u. völliger Neutralität für die Behandlung empfindlicher, leicht zu schädigender Pflanzenteile empfohlen wird. (Pharm. Ztg. **64**. 844—45. 24/12. 855—56. 31/12. 1919. Vortrag vor der Vereinigung für angewandte Botanik in Hann. Münden.) MANZ.

G. Fingerling und **K. Schmidt**, *Die Strohaufschließung nach dem Beckmannschen Verfahren. 1. Einfluß der Aufschließungszeit auf den Umfang der Verdauung.* BECKMANN hat festgestellt, daß sich Stroh auch ohne Kochprozeß durch Behandeln mit NaOH in der Kälte aufschließen läßt; ein orientierender Vers. des Vfs. mit

Stroh, das Beckmann selbst aufgeschlossen hatte, zeigte, daß ein Unterschied in der Verdaulichkeit zwischen k. und h. behandeltem Stroh nicht nachzuweisen war. Der zeitliche Verlauf der Aufschließung läßt sich in einer Titrier-, bezw. Ausbeutekurve bequem verfolgen. Da die Titrierkurve bereits nach etwa 2 Stdn. horizontal verläuft, so war anzunehmen, daß das Optimum der Verdaulichkeit bereits nach kurzer Einwirkungszeit erreichbar sei. Fütterungsverss. nach dieser Richtung zeigten folgendes Bild:

Es wurden verdaut in Prozenten:

	Organische Substanz	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser
Bei 3-tägiger Einwirkungszeit . . .	73,10	78,58	72,25
„ 12-stdg. „ . . .	71,22	60,30	80,94
„ 6- „ „ . . .	70,28	57,28	79,78
„ 3- „ „ . . .	68,05	57,58	77,50
„ $1^1/_2$- „ „ . . .	59,33	48,10	69,21
Rohstroh	45,68	40,15	58,02

3-stdg. Einw. liefert also bereits einen sehr hohen Grad von Aufschließung, der durch längere Behandlung nicht mehr wesentlich gesteigert wird. (Landw. Vers.-Stat. **94**. 115—32. Okt. 1919. Möckern-Leipzig.) Volhard.

J. J. Ott de Vries, *Die Ursache der veränderten Milchleistung beim Übergang vom Weidegang zur Stallfütterung.* (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 324—25. [Aug. 1919]. — C. **1919**. I. 1046.) Hartogh.

Höfels, *Erfahrungen mit der Maisfütterung, Gerstefütterung, sowie Laub- und Reisigfütterung in Rumänien.* Vf. hat Schäden nach Maisfütterung bei Pferden nicht beobachtet. Da aber roher Mais schlecht verdaut wird, empfiehlt er, ihn unter geringem Salzzusatz 5 bis 8 Stunden zu kochen. Gerste steht bezgl. ihrer Bekömmlichkeit und Nährkraft zwischen Hafer und Mais. Laub- und Reisigfutter besitzen einen geringen Nährwert u. dienen im wesentlichen als Füllmittel. Nach Laubfütterung wurden bei 2 Pferden Darmreizerscheinungen u. Appetitlosigkeit beobachtet. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28**. 15—16. 10/1.) Borinski.

F. Bibliographie.

Fischer, E., Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe (1908—1919). Berlin 1919. gr. 8. VI u. 541 SS. Mark 36.

Fonzes, D., Précis de Toxicologie. Paris 1919. 8. (Fr. 10.)

Fortini, V., Elementi di Merceologia. (2 volumi.) Vol. I. Torino 1919. in-8. gr. c. 207 figures. (L. 20.)

Fränkel, S., Praktischer Leitfaden der qualitativen und quantitativen Harnanalyse (nebst Analyse des Magensaftes). 3., umgearbeitete u. erweiterte Auflage. Wiesbaden 1919. 8. VIII u. 115 SS. mit 6 Tafeln. Pappband. Mark 5,60.

Fresenius, C. R., Anleitung zur qualitativen Chemischen Analyse. 17. Auflage, in Gemeinschaft mit **H. Fresenius** und **E. Hintz** neu bearbeitet von **R.** und **L. Fresenius**. Braunschweig 1919. gr. 8. XIII und 366 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 56 Figuren. Mark 33,60.

Fromm, E., Einführung in die Chemie der Kohlenstoffverbindungen (Organische Chemie). Lehrbuch für Anfänger. 2. Auflage. Tübingen 1919. gr. 8. IX u. 254 SS. mit 9 Figuren, Mark 10.

Grätz, L., Die Elektrizität u. ihre Anwendungen. 19., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Stuttgart 1919. gr. 8. XVI u. 788 SS. mit 709 Figuren. Halbleinenband. Mark 16.

Schluß der Redaktion: den 9. Februar 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 10. (Wiss. Teil.) 10. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Harries, *Emil Fischer.* Nachruf. Würdigung der Persönlichkeit des großen Forschers. (Umschau 23. 609—12. 27/9. 1919.) PFLÜCKE.

Ernst Trendelenburg, *Emil Fischer in seiner Betätigung für die deutsche Wissenschaftspflege.* Schilderung des Wirkens EMIL FISCHERs für die Pflege der deutschen Wissenschaften, für die Entwicklung des naturwissenschaftlichen Unterrichts u. die Organisation der wissenschaftlichen Forschung. (Naturwissenschaften **7**. 873—78. 14/11. 1919. Berlin.) PFLÜCKE.

Louis Lewin, *Eine toxikologische Erinnerung an Emil Fischer.* Veröffentlichung eines Briefes an den Vf., worin EMIL FISCHER seine langjährigen Beobachtungen über die Giftigkeit des Phenylhydrazins mitteilt. (Naturwissenschaften **7**. 878—82. 14/11. 1919. Berlin.) PFLÜCKE.

Karl W. Rosenmund. *Emil Fischer.* Nachruf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 533—44. 1919). J. MEYER.

Alfred Wohl, *Emil Fischer.* Nachruf. (Chem. Ind. **42**. 269—76. 25/10. 1919. Danzig.) PFLÜCKE.

Delépine, *Notiz über das Leben und die Arbeiten von Gustave Bouchardat (1842—1918).* Darst. seines Lebens und seiner Arbeiten nebst einer Liste seiner Publikationen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 521—41. Okt. 1919.) RICHTER.

Foth, *Gustav Heinzelmann zum Gedächtnis.* Nachruf für den am 13. Februar 1851 in Binz auf Rügen geborenen, am 29. Dezember 1919 gestorbenen langjährigen Mitarbeiter M. DELBRÜCKs am Institut für Gärungsgewerbe u. Schriftleiter des technischen Teiles der Ztschr. f. Spiritusindustrie GUSTAV HEINZELMANN. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **43**. 25—26. 29/1.) RAMMSTEDT.

Rudolf Mewes, *Bemerkungen zur Ableitung der Grundformeln der Relativitätstheorie.* Der kurzgefaßte Inhalt deckt sich im allgemeinen mit den ausführlicheren Darlegungen in einer früheren Mitteilung. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 69. 75; C. **1920**. I. 25). (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **12**. 6. Januar. Berlin.) SPLITTGERBER.

Ernst Kröber, *Zum Molekularzustand von Flüssigkeiten und Lösungen.* Auf Grund einer Unters. von MÜHLENBEIN (Ztsch. f. physik. Ch. **46**. 867; C. **1904**. I. 624) gewann es den Anschein, als ob in einem bestimmten Lösungsmittel gleiche Anzahlen von Molen verschiedener Stoffe immer gleiche Mole des Lösungsmittels ersetzen. Im Anschluß an diese Vermutung wurden die DD. normaler Lsgg. einer Anzahl fl. Stoffe in fl., fester Stoffe in fl. und in geringerem Umfange auch fester Stoffe in festen bestimmt und unter anderem auch die von einem Mol des gelösten Stoffes ersetzten Mole des Lösungsmittels berechnet. Es zeigte sich, daß die Zahlen der ersetzten Mole nur dann annähernd gleich sind, wenn die gelösten Stoffe nahe verwandten Stoffgruppen angehören, wie z. B. die Monoderivate des Benzols. Sonst werden verschiedene Mole des Lösungsmittels ersetzt. Die betreffenden Zahlen stehen ungefähr im Verhältnis der Molekularvolumina, und dies Verhältnis ist nur wenig abhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes und der Natur des Lösungsmittels.

Die mit dem Lösungsvorgang von fl. Stoffen in fl. verbundenen Volumänderungen sind gering, und ein bestimmter Einfluß der Stoffe als Lösungsmittel oder

als gelöster Stoff nicht zu erkennen. Bei Lsgg. von festen Stoffen in fl. sind die meist positiven Volumänderungen größer. In erster Linie scheinen sie auf die Änderung des Aggregatzustandes zurückzuführen zu sein. Dabei lassen sowohl Lösungsmittel wie auch gelöster Stoff meist ein charakteristisches Verhalten erkennen.

Der Ausdehnungs- und der Kompressibilitätskoeffizient gehen annähernd parallel mit der mittleren Atomkonzentration, dem reziproken Wert des mittleren Atomvolumens. Diese Größe bietet auch an sich einiges Interesse und dürfte für viele Untersuchungen geeigneter sein als das Molekularvolumen. Für homologe Reihen ist entsprechend dem konstanten Atomvolumen derselben die Atomkonzentration beim Siedepunkte nahezu konstant, und für alle anderen Stoffe, die nur C, H und O enthalten, schwankt sie nur innerhalb ziemlich enger Grenzen.

Es scheint möglich zu sein, auf Grund der Eigenschaften der Komponenten eines Gemisches, insbesondere auf Grund der Ausdehnungskoeffizienten, zu entscheiden, ob Kontraktion oder Dilatation eintritt. In allen bekannten Fällen von Volumänderung ergab sich eine von der gefundenen Regel abweichende Volumänderung nur in drei Fällen, bei denen vermutlich chemische Vorgänge eine Rolle spielen. (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 641—92. 9/12. [7/5.] 1919.) J. Meyer.

Ernst Rosenbohm, *Über den Magnetismus von Metallammoniaken.* Die Unters. einer größeren Anzahl von komplexen Metallammoniakverbb. ergab, daß bei dem Übergange von Hexamminsalzen zu Verbb. mit weniger Amminogruppen der Diamagnetismus — und zwar sowohl die Suszeptibilität wie auch der Molarmagnetismus — mit der Verminderung dieser Gruppen abnimmt, bis zu den Salzen ohne ionogene Gruppe, wo er ein Minimum erreicht, und bei den Diamminen und noch mehr bei den Hexacidoverbb. wieder ansteigt. Bei den paramagnetischen Metallammoniaken wächst der Magnetismus entsprechend von den Hexamminen bis zu den Salzen ohne ionogene Gruppe an, erreicht dort ein Maximum und nimmt bei dem Eintritte weiterer Säurereste in die erste Sphäre wieder ab bis zu den Hexacidoverbb. Dies gilt aber bei den paramagnetischen Verbb. nur für die Suszeptibilität. In bezug auf den Molarmagnetismus gilt die Regel, daß sich sämtliche numerische Werte ohne Rücksicht auf den Verbindungstypus mit großer Genauigkeit um einige wenige ausgezeichnete Zahlenwerte gruppieren. Die cis- und trans-Formen einer Verb. sind magnetisch nicht zu unterscheiden. Die magnetische Suszeptibilität erweist sich so als ein sehr empfindliches Mittel zur Prüfung der Reinheit zweier isomerer Salze. Auf magnetischem Wege lassen sich auch weder geometrische, noch Spiegelbildisomerie nachweisen. Racemate haben von der aktiven Verb. verschiedenen Magnetismus. Bei rein koordinationsisomeren Verbb. treten magnetische Verschiedenheiten auf, so daß diese Isomerie sich magnetisch anders verhält als die geometrische und die Spiegelbildisomerie. Dieser Unterschied beruht vielleicht darauf, daß die beiden Zentralatome in den auftretenden Verbindungstypen magnetisch entgegengesetzt sind. Die Unters. der Erscheinung, daß von den beiden nahestehenden Metallen das eine dia-, das andere paramagnetische Ammoniakverbb. liefert, führte zu folgendem Satze: Metallammoniake mit einer Metallvalenz, bei der die normalen Salze beständig sind, besitzen einen Magnetismus von der gleichen Größenordnung wie diese Salze. Metallammoniake mit einer Metallvalenz, bei der die normalen Salze unbeständig sind, können sogar den entgegengesetzten Magnetismus besitzen wie die normalen Salze. Auf die Beobachtungen wird die Weisssche Magnetonentheorie zur Deutung angewendet. (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 693—720. 9/12. [19/5.] 1919. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) J. Meyer.

Ernst Wagner, *Bericht über das kontinuierliche Röntgenspektrum.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **57**. 401; C. **1919**. I. 417.) Der Bericht umfaßt qualitative Verss., und zwar: Das kontinuierliche Spektrum im Laueschen Vers., das Braggsche

Spektrometer, die photographische Methode, die Schwärzungsunstetigkeiten des kontinuierlichen Spektrums auf der Bromsilberplatte. In quantitativer Hinsicht wird das kontinuierliche Spektrum bei konstanten Potentialen behandelt, und zwar die Minimalwellenlänge u. das Minimumpotential, das Verschiebungsgesetz von DUANE und HUNT und seine Quantenbegründung, die experimentellen Bestätigungen des DUANE-HUNTschen Gesetzes, der Einfluß des Potentials auf die Intensität und die Intensitätsverteilung im Spektrum, die Intensität u. Intensitätsverteilung im Spektrum in ihrer Abhängigkeit vom Metall der Antikathode. Endlich wird die Absorptionsspektralanalyse des Spektrums dargestellt. Kritisch bemerkt Vf., daß die auf Feststellung der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektrums gerichteten Unterss. mit der Absorptionsanalyse ihr Ziel nicht erreichten, u. zwar hauptsächlich infolge von Fehlern, die von zufälligen oder gewollten Unstetigkeiten in der wirksamen spektralen Intensitätsverteilung herrühren. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **16**. 190—230. 11/12. [22/7.] 1919.) BYK.

E. Oliveri Mandalà, *Ionisationswärme und chemische Konstitution.* Aus den bisherigen Arbeiten (vgl. Gazz. chim. ital. **46**. I. 398; C. **1916**. II. 577) hatte sich keine sichere Beziehung zwischen Ionisationswärme und chemischer Konstitution ergeben. Eine nähere Betrachtung des Problems zeigt, daß die Ionisationswärme, die wir aus der Dissoziationskonstanten berechnen, abhängig ist von anderen Gleichgewichtskonstanten, welche in Lsg. existieren, und von der Wärmetönung derselben Gleichgewichte. Der Wert der Ionisationswärme kann daher nicht dazu dienen, intramolekulare Umlagerungen des Elektrolyten in Lsg. oder Umwandlungen anderer Art aufzuklären. Die Richtigkeit dieser Betrachtung zeigt Vf. rechnerisch an einigen Beispielen. So ergibt sich für eine Pseudosäure, daß der aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Wert der Ionisationswärme die algebraische Summe der thermischen Effekte der stattfindenden Rkk. ist. Auch für einen Depolymerisationsvorgang kann man zeigen, daß der in gleicher Weise bestimmte Wert der Ionisationswärme die Wärmetönungen der eventuell in Lösung existierenden Gleichgewichte enthält. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 176—80. 10/11. Palermo, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. K. Järvinen, *Über die Molekularattraktion. III. Die Zustandsgleichung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 555; C. **1914**. II. 1294.) Die Abweichungen von der idealen Zustandsgleichung werden durch die Attraktion der Moleküle aufeinander erklärt. Für die Molekularattraktion hat Vf. früher die Gleichung $F = m^2 k / r_4$ abgeleitet u. kann mit Hilfe dieser Formel in der Zustandsgleichung $p = \frac{RT}{v} \cdot f - p_a$ den Binnendruck p_a ableiten. Für einatomige Gase wird dann $p_a = \frac{a}{v^{7/3}}$ und für vielatomige Gase $p_a = \frac{a}{v^{1/3}(v^{1/3} - 0{,}242\, b^{1/3})^5}$. Nach dieser Gleichung berechnet, ergeben sich die Binnendrucke stets viel kleiner als z. B. nach der Zustandsgleichung von VAN DER WAALS. Der kinetische Druck $p_k = \frac{RT}{v} \cdot f$ wird nach einem neuen Verf. theoretisch hergeleitet und eine Tabelle der f-Werte berechnet, welche gestattet, die Abweichungen von dem Drucke eines idealen Gases zu berechnen. f ist auch für verschiedene Stoffe aus den Gleichungen $f = \frac{p - p_a}{RT} \cdot v$ und $f = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{v}{R}$, welche letztere aus der Zustandsgleichung durch Differenzieren erhalten wird, berechnet worden. Die so erhaltenen f-Werte stimmen im großen und ganzen mit den theoretischen überein. Die Abweichungen können

auf der Unvollständigkeit der Theorie beruhen. Es hat sich dann noch herausgestellt, daß *b* als mit der Temp. abnehmend betrachtet werden soll, wenn die Tabellen für *f*-Werte zu Rechnungen angewendet werden. Das bedeutet nicht, daß *b* in Wirklichkeit abnehmen muß. Nach den Tabellen können die Drucke mit guter Annäherung in weiten Intervallen berechnet werden. Auch die kritischen Daten und Werte wie $\frac{v_k}{6}$, $\frac{RT}{p\,v_k}$, $\frac{dp}{dT}$ und $\frac{T}{p}\cdot\frac{dp}{dT}$ lassen sich gut berechnen. (Annales Academiae Scientiarum Fennicae A. **12**. Nr. 9. 3—40. 1919. [15/11. 1918] Wiborg. Sep. v. Vf.) J. Meyer.

K. K. Järvinen, *Über die Molekularattraktion. IV.* (Vgl. Annales Academiae Scientiarum Fennicae A. **12**. Nr. 9; vgl. das vorst. Ref.). Das allgemeine Attraktionsgesetz m^2k/r^n gilt nicht nur für Massen und Elektrizitätsmengen, sondern auch für die Molekularattraktion. Vf. zeigt, daß dem Exponenten *n* wahrscheinlich der Wert *5* zukommt. Die mit diesem Exponenten abgeleiteten Schlußfolgerungen stimmen mit der Erfahrung befriedigend überein. (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 737 bis 742. 9/12. [19/3.] 1919. Wiborg.) J. Meyer.

K. K. Järvinen, *Der Sättigungsdruck, berechnet aus der Temperatur, Verdampfungswärme und dem Molekularvolumen der Flüssigkeit, unter Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes.* Nach der kinetischen Anschauung treten beim Gleichgewicht zwischen einer Fl. und ihrem Dampfe in der Zeiteinheit ebensoviel Moleküle aus dem Dampfe in die Fl. wie umgekehrt. Wenn man nun diese Anzahl und die dabei transportierten Energiemengen, welche beim Gleichgewicht natürlich auch gleich sein müssen, auf zwei Wegen berechnet, so bekommt man eine Funktion zur Berechnung des Sättigungsdrucks. Vf. hat dies unter Anwendung des Maxwellschen Verteilungssatzes getan. In Tabellenform wird die relative Anzahl der Moleküle angegeben, welche eine größere Geschwindigkeit als *c* hat. Außerdem wird noch die mittlere, sog. quadratische Geschwindigkeit berechnet, welche der mittleren Energie dieser Moleküle entspricht. Es wird dann berechnet, ein wie großer Teil der von innen gegen die Fl.-Oberfläche stoßenden Moleküle in den Dampf gelangt, wobei auf die früheren Unterss. des Vfs. hingewiesen ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 737; vgl. das vorst. Ref.). Schließlich wird noch eine Gleichung abgeleitet für die relative Geschwindigkeit, welche die Dampfmoleküle im Mittel erlangen, wenn sie in die Fl. eintreten. Die abgeleiteten Formeln werden zur Berechnung der Sättigungsdrucke des Quecksilbers, des Sauerstoffs und des Stickstoffs angewendet. Die Übereinstimmung ist gut. (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 743—53. 9/12. [20/3.] 1919. Wiborg.) J. Meyer.

B. Anorganische Chemie.

Irving Langmuir, *Isomorphismus, Isosterismus und Konvalenz. Aus der Oktettheorie der Valenz* (vgl. Journ. Franklin Inst. **187**. 359; C. **1919**. III. 360) folgt, daß Verbb., die die gleiche Zahl von Atomen haben, auch die gleiche Gesamtzahl an Elektronen haben, die Elektronen selbst sind in gleicher Weise angeordnet. Verbb. oder Atomgruppen dieser Art sind *isoster*. Derartige Verbb. müssen bemerkenswerte Ähnlichkeit in bezug auf die physikalischen Eigenschaften besitzen, d. h. in bezug auf die Eigenschaften, die keine Trennung der Atome im Molekül bedingen. Aus den aufgestellten Tabellen ergeben sich folgende Isostere: 1. H^-, He, Li^+; 2. O^{--}, F^-, Ne, Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}; 3. S^{--}, Cl^-, A, K^+, Ca^{++}; 4. Cu^+, Zn^{++}; 5. Br^-, Kr, Rb^+, Sr^{++}; 6. Ag^+, Cd^{++}; 7. J^-, Xe, Cs^+, Ba^{++}; 8. N_2, CO, CN^-; 9. CH_4, NH_4^+; 10. CO_2, N_2O, N_3^-, CNO^-; 11. NO_3^-, CO_3^{--}; 12. NO_2^-, O_3; 13. HF, OH^-; 14. ClO_4^-, SO_4^{--}, PO_4^{---}; 15. ClO_3^-, SO_3^-, PO_3^{---}; 16. SO_3, PO_3^-; 17. $S_2O_6^{--}$, $P_2O_6^{----}$; 18. $S_2O_7^{--}$, $P_2O_7^{----}$; 19. SiH_4, PH_4^+; 20. MnO_4^-, CrO_4^{--}; und 21. SeO_4^{--}, AsO_4^{----}. In den Fällen, in welchen isostere Gruppen die

gleichen elektrischen Ladungen (isoelektrisch) haben, sind ihre Eigenschaften direkt vergleichbar; N_2 und CO; N_2O und CO_2; KN_3 und KNCO usw. sind in allen ihren physikalischen Eigenschaften nahezu gleich (in Paaren). Gemäß der Oktettheorie ist zu erwarten, daß $NaNO_3$ und $CaCO_3$ gleiche Struktur und gleiche Krystallform besitzen, was auch der Fall ist. Folgende Fälle von *Krystallisomorphismus*, die durch die Theorie vorausgesagt sind, sind durch die veröffentlichten krystallographischen Unterss. bewiesen: NaF—MgO; KN_3—KNCO; KNO_3—$SrCO_3$; $KClO_4$—$SrSO_4$; $NaHSO_4$—$CaHPO_4$; $MnSeO_4 \cdot 2H_2O$—$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ usw. Für die folgenden Fälle ergibt die Oktettheorie ebenfalls Krystallisomorphie, es fehlen aber dahingehende Unterss. MgF_2—Na_2O; K_2S—$CaCl_2$; $NaClO_3$—$CaSO_3$; $KHSO_3$—$SrHPO_3$; $Na_2S_2O_6$—$Ca_2P_2O_6$; $Na_2S_2O_7$—$Ca_2P_2O_7$ usw. Die Theorie des Isosterismus erklärt einige Beziehungen in sehr einfacher Weise. Da Argon eine Isostere des Kaliumions ist und Methan eine Isostere des Ammoniumions, folgt, daß das Kalium- und Ammoniumion ähnliche Eigenschaften haben müssen, weil die physikalischen Eigenschaften des Argons und Methans nahezu die gleichen sind. In gleicher Weise folgt aus den Beziehungen des Argons zum Stickstoff, die nahe Verwandtschaft des CN-Ions zum Chlorion. Aus der Ähnlichkeit der Löslichkeiten der Nitrate und Perchlorate folgt die nahe Beziehung der Carbonate zu den Sulfaten. Aus den besprochenen experimentellen Ergebnissen folgt, daß die Krystallform von der durch die Oktettheorie bedingten Struktur abhängt, demnach gibt die Theorie ein treues Bild der Konstitution der Krystalle. Die experimentellen Resultate rechtfertigen die folgenden Schlüsse: Die Konvalenz des Na, K, Cl in Chloriden ist gleich 0. Die Konvalenz des Zentralatoms ist 4 in Nitraten, Carbonaten, Sulfaten, Perchloraten, Phosphaten, Permanganaten, Chromaten, Selenaten, Arsenaten, Borfluoriden usw. Carbonate und Sulfite sind nicht isomorph, die Konvalenz des Zentralatoms beträgt 4, bezw. 3. Nitrate und Chlorate sind nicht isomorph, die Konvalenz des Centralatoms der Chlorate beträgt 3. Die Anwendbarkeit der Oktettheorie auf komplexe anorganische Verbb. wird weiter bestätigt durch die Fähigkeit, die folgenden Fälle von Isomorphie zu erklären: Na_2BeF_4 und $MnCl_2 \cdot 4H_2O$; K_2SO_4 und $ZnJ_2 \cdot 4NH_3$; $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$ und $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$; $NaAlSi_3O_8$ und $CaAl_2Si_2O_8$ usw. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die durch zahlreiche Tabellen erläuterten Ausführungen der Originalarbeit verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1543—59. Sept. [30/6.] 1919. Schenectady [N. Y.] Research Lab. of the General Electric Co.) STEINHORST.

Julius Meyer, *Die Oxydation der schwefligen Säure durch Ferrisalze.* Im Anschluß an eine Unters. von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2072; C. **1920**. II. 359) wird darauf hingewiesen, daß bei der Einw. von schwefliger Säure auf Ferrisalze nicht direkt H_2SO_4 entsteht, sondern daß sich das Ferrisulfit in Ferrosulfat und Ferrodithionat umwandelt. Dieses Dithionat zerfällt dann erst beim Kochen in Sulfit und Sulfat. Da über die Vollständigkeit dieser Zers. nichts bekannt ist, ist möglicherweise die HOUBENsche Methode der Ferribest. nicht ganz einwandsfrei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 77—78. 17/1. 1920. [3/12. 1919.] Anorgan. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) J. MEYER.

Paul Pascal und **Eugene Decarrière**, *Untersuchung der katalytischen Oxydation des Ammoniaks.* Es wurde die katalytische Oxydation des gasförmigen Ammoniaks durch Luft untersucht, indem die Form des Katalysators, die Reaktionstemp., die Dauer der Berührung mit dem Katalysator und die Zus. der gasförmigen Gemische variiert wurde. Der Katalysator befand sich in einem Quarzrohr, das von außen auf die gewünschte Temp. erhitzt werden konnte. Die Gase passierten nach der Katalyse mehrere Waschflaschen, die mit Natronlauge und mit Schwefelsäure zur Absorption der Stickoxyde und des Ammoniaks beschickt waren. Als Katalysator diente Platin in sechs verschiedenen Formen. Die Gasmischungen

reagieren mit merklicher Geschwindigkeit nur oberhalb bestimmter Tempp., die von der Form des Platinkatalysators abhängen. Bei welligen Pt-Blättchen liegt diese Temp. bei 145°, bei zusammengeknitterten Blättchen bei 170°, bei einem Netz aus Pt-Draht von 0,05 mm und bei einem Bausch aus Draht von 0,02 mm bei 240°. Die Verbrennungstemp. wächst also mit der Krümmung der Oberfläche des Katalysators. Für jede Temp. und für jeden NH_3-Gehalt des Gases besteht ein Intervall, in dem die Oxydation ein Maximum liefert. Eine Vermehrung des O_2-Gehaltes des Gases scheint die Ausbeute an Stickoxyden zu erhöhen. Das Ammoniak, welches nicht zu Stickoxyden verbrannt ist, geht in Form von Stickstoff fort, ausgenommen, wenn die Temp. bei 320° liegt, und die Gasgeschwindigkeit gering ist. Dann können bis zu 60% unverändertes NH_3 entweichen. Auch der zellenförmige Katalysator der Technik läßt NH_3 vor allem bei tieferen Tempp. hindurchgehen. Schließlich läßt auch der sehr feine, zusammengeballte Pt-Draht als Katalysator etwas NH_3 durch. Das Ausbeutemaximum wird bei Tempp. zwischen 650 und 775° erreicht und wächst mit zunehmender Oberflächenkrümmung des Katalysators. Das Ausbeutemaximum nimmt zugleich ständig von 100% bis 80—75% ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 489—507. September. [6/1.] 1919. Lille.) J. MEYER.

Caillart, *Untersuchung der gemeinsamen Krystallisation der Nitrate des Kaliums und Ammoniums bei gewöhnlicher Temperatur.* Die Arbeit soll die Lücken der Unters. WALLERANTs (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 311; **1906**. I. 1031) ausfüllen, der aus Schmelzen hergestellte Mischkrystalle von KNO_3 und NH_4NO_3 untersucht hat. Diese Methode leidet besonders an dem Übelstand, daß die Krystalle über den Bereich ihrer Beständigkeit hinaus im metastabilen Zustande erhalten bleiben. Vf. untersuchte daher die aus wss. Lsg. bei der konstanten Temp. von 17° entstandenen Mischkrystalle. Schwierigkeiten machte der große Unterschied der Löslichkeiten beider Salze und die schlechte Ausbildung der an NH_4NO_3 reichen Mischkrystalle, die kaum gemessen werden konnten. Die krystallographische Unters. wurde daher durch die optische ergänzt. Besonders wurden die Löslichkeitskurve der Mischungen beider Salze und die Kurven der Zus. der Mischkrystalle, bezogen auf die Zus. der Mutterlauge, bestimmt. Beide Kurven, oder vielmehr Kurvenzüge, setzen sich aus 3 Teilstücken zusammen. Diesen Kurvenstücken entsprechen 3 Arten von Mischkrystallen: 1. Rhombische Krystalle mit 0—17,2 Molekülen NH_4NO_3 von 100 Mol. der Mischung, vom Typus des Kalisalpeters. 2. Monokline Krystalle mit 55—94,5 Mol. NH_4NO_3 von 100 Mol. der Mischung. 3. Rhombische Krystalle mit 98—100 Mol. NH_4NO_3 von 100 Mol. der Mischung, vom Typus des Ammoniumsalpeters. Bei den den beiden Knickpunkten der Löslichkeitskurve entsprechenden Konzz. fallen je zwei dieser Mischkrystalltypen aus. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 21—30. [10/1. 1918*].) BISTER.

L. Rolla und **G. Belladen**, *Über die Nitrit-Nitratkomplexsalze des Thalliums.* Die Vff. haben die Analogie des Thalliums mit dem Blei in bezug auf die B. von Nitrit-Nitratkomplexsalzen untersucht. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf Bleinitrat hatte PETERS je nach den Mengenverhältnissen die drei Salze: $Pb(NO_3)_2$, $Pb(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2, Pb(NO_2)_2, 2Pb(OH)_2, 2H_2O$ und $3Pb(NO_3)_2, 4Pb(NO_2)_2, 7Pb(OH)_2, 5H_2O$ erhalten. Die Vff. haben zuerst die Einw. von Thalliumnitrit auf Bleinitrat und dann die Rk. zwischen Kaliumnitrit und Thalliumnitrat untersucht. Das Ergebnis war in beiden Fällen, daß, entsprechend ihrem elektrochemischen Verhalten, die Thalliumsalze keine Komplexe liefern, die denen des Bleies vergleichbar sind. *Thalliumnitrit* ist hellgelb und oxydiert sich an der Luft erst über 120°. Bei höherer Temp. zerfällt es in Thalliumoxyd u. N_2O_3 unter gleichzeitiger Entw. von Stickstoff und Sauerstoff. Die spezifische Leitfähigkeit ist etwas niedriger als die des Nitrats. Es dissoziiert normal. Thalliumnitrit reagiert wahrscheinlich mit

Bleinitrat unter B. von Nitrit-Nitrat, welches aber dann zusammen mit dem Reagens krystallisiert und isomorphe Mischungen liefert. Die B. von Doppelsalzen ist nicht ausgeschlossen. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf Thalliumnitrat in äquimolemolekularem Verhältnis wurde ein *Salz* $Tl_3N_3O_8$ in Form von kleinen, orangegelben Krystallen erhalten. Bei der Unters. mit Hilfe der spezifischen Leitfähigkeit wurde jedoch keine Andeutung für die B. eines Komplexes erhalten. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 217—24. 10/11. 1919. Genua, Inst. f. allg. Ch. d. Univ.) POSNER.

I. Bellucci, *Fluorsalze des dreiwertigen Mangans.* Vf. hat kürzlich (Gazz. chim. ital. **49**. I. 209; C. **1919**. IV. 990) gezeigt, daß die oxydimetrische Best. der salpetrigen Säure mit Permanganat bei Ggw. von Fluorionen in starker Konzentration nicht nach der Gleichung $Mn_2O_7 \longrightarrow 2MnO + 5O$, sondern nach der Gleichung $Mn_2O_7 \longrightarrow Mn_2O_3 + 4O$ verläuft. Hierbei, wie bei der VOLHARDschen Manganobest. ist die Ursache der Anomalie die Tendenz des Mangans zur B. eines komplexen Mangansalzes vom Typus MnX_3. Vf. hat jetzt versucht, dieses Fluorsalz des dreiwertigen Mangans in festem Zustande zu isolieren. Wenn man zu einer gesättigten Lsg. von Kaliumpermanganat in 40%ig. Fluorwasserstoffsäure langsam festes Kaliumnitrit unter Kühlung zugibt, fällt in der Tat das *Sals* MnF_5K_2,H_2O in reiner Form als hellroter Nd. aus. Dasselbe bräunt sich am Licht bei Berührung mit Glas, indem letzteres angeätzt wird. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man zu einer Lsg. gleicher Gewichtsteile Manganocarbonat und Fluorkalium in starker Fluorwasserstoffsäure in analoger Weise Kaliumnitrit hinzufügt. Die salpetrige Säure wirkt also sowohl oxydierend als auch reduzierend. (Gazz. chim. ital. **49**. 180—86. 10/11. 1919. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

P. W. Bridgman, *Ein Vergleich gewisser elektrischer Eigenschaften von Blei und Uranblei.* Vf. untersuchte, ob die Änderung des elektrischen Widerstandes durch Druck, der Temp.-Koeffizient des Widerstandes und der spezifische Widerstand für gewöhnliches *Blei* und für *radioaktives Blei* (aus Carnotit) verschieden sind. Letzteres hatte das At.-Gew. 206,34 und enthielt etwa 76% des reinen Isotopen und 24% gewöhnliches Blei. Beide Bleisorten waren etwas verunreinigt durch Ag, das gewöhnliche Pb auch durch Spuren von Cu. Zur Ermittlung des Druckkoeffizienten wurde die Widerstandsabnahme bei Drucken bis zu 12000 kg/qcm (in Abständen von 1000 kg) bei 25 u. 85° gemessen. Die Differenz betrug bei 12000 kg für beide Bleisorten bei 25° nicht mehr als 0,02%, bei 85° nicht mehr als 0,03% der Gesamtabnahme; die experimentellen Fehlergrenzen liegen innerhalb 0,04%. Die bei Atmosphärendruck und den Tempp. 25 u. 85° verglichenen Temp.-Koeffizienten unterschieden sich um nicht mehr als 0,06%. Die gleiche Differenz zeigten die Werte für den spezifischen Widerstand beider Bleiarten. Man kann daher behaupten, daß, wenn überhaupt die erwähnten elektrischen Eigenschaften sich für gewöhnliches u. radioaktives Blei unterscheiden, der Unterschied bedeutend kleiner ist, als der Unterschied der At.-Geww. Höchstwahrscheinlich gilt derselbe Schluß auch bzgl. der Kompressibilität und der Ausdehnung. Dies Ergebnis stimmt überein mit der Auffassung, daß die bei der Leitung des elektrischen Stromes in Betracht kommenden Vorgänge sich im äußeren Teil des Atoms abspielen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **5**. 351—53. Aug. [17/6.] 1919. HARVARD-Univ. JEFFERSON Phys. Lab.) BUGGE.

George L. Clark, *Eine kritische Studie über die Kalium- und Natriumdoppelsalze des Bleitetrafluorids als Quellen zur Gewinnung von Fluor.* Bringt man zu einer KOH-Schmelze bei 360° PbO_2 in kleinen Mengen, so wird *Kaliumplumbat* gemäß der Gleichung $3KOH + PbO_2 = K_2PbO_3 \cdot KOH + H_2O$ gebildet. Um Zers. zu vermeiden, wird die Rk. bei 100° ausgeführt, Tempp. über 150° werden vermieden. In Ggw. von W. wird das wahre Kaliumplumbat, als Salz der *Hexoxybleisäure*, $H_2Pb(OH)_6$ oder $PbO_2 \cdot 4H_2O$ gebildet und hat demnach die Zus. $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$.

Aus konz. Lsgg. resultieren im Vakuum wahre Krystalle. Das Salz ist kein wahres Hydrat, das W. kann nur unter Zers. ausgetrieben werden, demnach stellt das W. einen integrierenden Bestandteil des Moleküls dar, u. ist die Formulierung $K_2Pb(OH)_6$ wahrscheinlicher. Über 150° tritt Zers. ein, die wahrscheinlich gemäß der Gleichung:

$$K_2Pb(OH)_6 = 2KOH + PbO + O + 2H_2O$$

verläuft. Bei der Rk. sind zu große Mengen an W. zu vermeiden, da dann Hydrolyse eintritt. Das *Na-Plumbat* ist bedeutend weniger stabil. Das Salz $Na_2PbO_3 \cdot 6H_2O$ wird aus 150 g NaOH, 300 g PbO_2 und 75 g W. bei 100° erhalten. Das W. ist vor dem Zusatz von PbO_2 zuzusetzen. — *Trikaliumbleihydrogenoctafluorid*, $3KF \cdot HF \cdot PbF_4$, resultiert durch Einw. konz. wss. HF auf das Plumbat. Man hört mit dem Zusetzen des Plumbats auf in dem Momente, wo die Ausscheidung von PbO_2 eintritt. Man engt das klare Filtrat sorgfältig ein, bis gut gebildete Krystalle sich auszuscheiden beginnen, und stellt dann zur Vervollständigung der Krystallisation in einen Vakuumexsiccator. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle (monokline Nadeln) werden schnell zwischen Filtrierpapier getrocknet u. analysiert. Durch Einw. von Feuchtigkeit tritt Hydrolyse nach der Gleichung:

$$3KF \cdot HF \cdot PbF_4 + nH_2O = PbO_2 \cdot H_2O + 3KF \cdot HF + 2H_2F_2 + (n - 3)H_2O$$

ein. — *Dinatriumbleihexafluorid*, $2NaF \cdot PbF_4$. Das aus NaOH und PbO_2 im Verhältnis 2 : 1 hergestellte Na-Plumbat wird in 50%ig. HF gelöst, bis die Ausscheidung von PbO_2 beginnt. Dies Salz bildet dicke, kurze Platten. Zur Herst. von *Fluor* stellt das Natriumdoppelsalz ein geeigneteres Ausgangsmaterial dar, als das Kaliumdoppelsalz, da aus letzterem erst die HF bei 250° entfernt werden muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1477—91. Okt. [9/4.] 1919. Nashville [Tenn.] Vanderbilt-Univ. Chem. Lab.) Steinhorst.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über die Farben der Mineralien.* Unter den allochromatischen oder „gefärbten" Mineralien, die im Gegensatz zu den eigenfarbigen oder iodiochromatischen stehen, sind die primär gefärbten, d. h. solche, die ihre Färbung schon bei ihrer Entstehung angenommen haben, zu unterscheiden von den sekundär gefärbten, die eine Farbe erst nach ihrem Festwerden, z. B. durch Strahlung erhalten haben. Die primären Färbungen sind bedeutend stabiler, sie werden durch Temperaturerhöhung höchstens vorübergehend, durch Strahlung garnicht oder nur unwesentlich verändert, während die Färbungen der sekundär gefärbten Mineralien durch Hitze und Radium-, Kathoden-, Röntgen- oder ultraviolette Strahlen fortwährend reversibel verändert werden können. Die primär gefärbten Mineralien sind häufig durch isomorphe Körper gefärbt, z. B. Tonerde durch Chromoxyd, Magnesiasilicate durch Eisenoxydul. Das Färbemittel findet sich in fester Lsg. oder auch adsorbiert. Farbänderungen primär gefärbter Mineralien durch Temperaturerhöhung traten nur auf bei oxydierender oder reduzierender Einw. von Gasen oder durch Zerstörung des organischen Farbstoffs. Das Färbemittel ist oft in so geringer Menge vorhanden, daß es analytisch schwer, z. B. nur durch genaue spektralanalytische Unters., festzustellen ist. — Schwieriger ist die Unters. der sekundär gefärbten Mineralien. Diese werden als durch ein dilutes Pigment gefärbt angenommen. Organische Färbemittel kommen als dilute Pigmente nicht in Frage, da die bis zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzten sekundär gefärbten Mineralien ihre Färbung durch Strahlung wieder gewinnen. Der Einfluß der Strahlungen auf die sekundär gefärbten Mineralien ist sehr verschieden. Auch die Richtung der Farbenveränderungen in der Spektralfarbenreihe ist verschieden. Da analytische Methoden zur Feststellung der Natur der Pigmente versagen, so kann man nur Schlüsse ziehen aus dem Verhalten bei Temperaturerhöhung und Bestrahlung, im Verein mit der Synthese, welch letztere aber sehr

kritisch als Beweismittel verwandt werden muß. Reine Mineralien (abgesehen von den idiochromatischen) zeigen keine Färbungen, wie Verss. ergeben haben. Bei den scheinbaren Ausnahmen muß angenommen werden, daß die Reindarst. nicht gelungen ist. Dies stimmt überein mit dem Auftreten von Luminescenzerscheinungen beim Bestrahlen natürlicher Mineralien. Die chemische Natur der färbenden Beimischungen ist in den meisten Fällen noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls stehen die diluten Pigmente zu dem gefärbten Mineral in verwandtschaftlicher Beziehung, wahrscheinlich auch in chemisch-genetischem Zusammenhang, sie sind kolloider Natur, und die sekundär gefärbten Mineralien sind mit den kolloiden Lsgg. zu vergleichen. Die Theorie der Färbungen kolloider Suspensionen, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Größe und den optischen Eigenschaften der Teilchen, und ihre Anwendung auf die Mineralogie, sowie die wichtigeren Mineralien und ihre aufgeklärten oder vermutlichen dispersoiden Färbemittel werden im einzelnen besprochen. (Naturwissenschaften **8**. 21—27. 9/1. Wien.) BISTER.

M. Hofsäss, *Über einen eigenartigen Fall rhythmischer Krystallordnung.* Es wird über einen eigenartigen Fall rhythmischer Krystallordnung mit Ringsystemen kleinster Radien berichtet. Bei Kohlenverbrennungen wurden die Verbrennungsprodd. in 20 ccm einer 0,1-n. Natronlauge geleitet, von der nach der Absorption ein Tropfen auf einem Objektträger getrocknet und mikroskopisch untersucht wurde. Bei Verbrennung eines künstlichen Graphits konnte so bei 500-facher Vergrößerung eine auffallende rhythmische konzentrische Krystallagerung beobachtet werden. Über die Ursache dieser Erscheinung läßt sich nur sagen, daß eine konzentrisch rhythmische Krystallordnung als Folge einer von Molekülen, bezw. Molekülkomplexen ausgehenden Kraftwrkg. nur dann möglich ist, wenn diese dynamisch ordnenden Kräfte nach allen Seiten hin gleichmäßig wirken. Exzentrische Ordnung der Krystalle ist die Folge polarer Wrkgg. (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 754—57. 9/12. [1/7.] 1919. Karlsruhe.) J. MEYER.

Rudolf Wegscheider, *Bemerkung über die Konstitutionsformeln des Kaolinits und anderer Silicate.* Während man meistens die Silicate als Salze von Polykieselsäuren auffaßt, in denen die Si-Atome durch O-Atome miteinander verkettet sind, nimmt GERBER (Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 193; C. **1919**. IV. 409) Atomketten an, in denen Si-Atome direkt miteinander verbunden sind. Gegen eine derartige Annahme direkter Bindung von Si-Atomen, die eine -O-O-Bindung im Molekül zur Folge hätte, sind aber Bedenken chemischer Natur zu erheben, da die Si-Bindung reduzierend, die O-O-Bindung oxydierend wirken müßte, während die Silicate eher indifferent sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 352. 1/11. [5/9.] 1919. I. Chem. Lab. der Univ. Wien.) J. MEYER.

Anni Grühn, *Künstliche Zwillingsbildung des Magnetit.* Magnetitkrystalle aus dem Binnental und vom Malmberget in Schweden wurden einem Druck von 20000 bis 30000 Atmosphären ausgesetzt. In sämtlichen Präparaten wurden hierdurch Zwillingslamellen nach einer Gleitfläche K_1 = (111) erzeugt, wodurch die schon früher von O. MÜGGE (N. Jahrb. f. Mineral. **1889**. I. 246) ausgesprochene Annahme über die B. der natürlichen Zwillinge des Magnetits durch Druck bestätigt wurde. Auf Grund der näheren Unters. der Zwillingskrystalle und von Strukturberechnungen wird festgestellt, daß bei dieser Schiebung des Magnetits sich weder die Atome, noch die Schwerpunkte von Atomkomplexen geradlinig in der Gleitrichtung bewegen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1918**. 99—112. 22/2. 1919. Kiel, Miner. Inst.) BISTER.

P. Gaubert, *Übersicht über die neuen Mineralarten. — Ferri-Allophan.* Das Mineral von der Zus. $SiO_2 \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 5H_2O$ findet sich als braune kolloidale M. in Dolomitgesteinen in der Umgebung von Moskau. (F. A. NIKOLAEVSKI, Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 147.) — *Voelkerit.* Bezeichnung der Apatite ohne Cl und ohne F. V. im Zillertal, Tal Calaveras, Santa Clara Co., Californien. Zus.

$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ (Austin F. Rogers, Amer. Journ. Science, Silliman **33**. 475—82; Mineral. Magazine **17**. 155). — *Holmquistit.* Lithiumhaltiger Glaucophan. V. in der Grube Nikopinz, Insel Utö (Schweden). Die Analyse und die daraus errechnete Zus. des Minerals wird mitgeteilt (A. Osann, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. **1913**. Abhd. 23; Journ. Chem. Soc. London **108**. 645). — *Sheridanit.* Beschreibung, optische und chemische Eigenschaften, sowie Analyse des Minerals von der Zus. $H_6Mg_3Al_2Si_2O_{13}$. V. in einer Schieferschicht im Granit von Sheridan Cy, Wyoming (J. E. Wolff, Amer. Journ. Science, Silliman **34**. 475). — (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 58—60. [14/3. 1918.*].) Bister.

L. Cayeux, *Überblick über die Eisenerze der armoricanischen Halbinsel.* Beschreibung der Erzlager der Nieder-Normandie, von Maine, Anjou und der Bretagne. Im allgemeinen sind die Erze kieselsäurereich, fast kalkfrei, etwas aluminiumhaltig, mit sehr geringem Mangan- und mittlerem Phosphatgehalt. Die Erzlager sind von sehr wechselndem Werte. Die technischen Schwierigkeiten der Verhüttung, derentwegen sie lange Zeit, besonders im Vergleich mit den lothringischen Erzen, für minderwertig gehalten worden sind, sind endgültig überwunden. Hinsichtlich der umfangreichen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 134—76. Dez. [Aug.] 1918.) Bister.

J. Orcel, *Die Auripigment- und Realgarlager von Luceram und Duranus (Departement Seealpen).* Zusammenfassung der älteren Beobachtungen über die Auripigment- und Realgarlager in der Umgegend von Nizza und Ergänzung durch eigene Studien. Der Auripigment von Luceram findet sich in großen Blöcken, bis zu 50 kg schwer, von blätteriger Struktur in Calcit- und Schwerspatadern im Gault, im Berührungshorizont der unteren mergeligen Kreide mit dem Senon. Im Haufwerke werden einzelne schöne Krystalle gefunden, die manchmal lebhaft rote Realgareinschlüsse enthalten. Das Realgarlager von Duranus zeigt die gleichen geologischen Verhältnisse. Das Mineral findet sich stets als einziges Arsensulfid in körnigen MM. im mergeligen Kalkstein, seltener in langen Krystallen in den Calcitadern. (Bull. Soc. franç. Minéral **41**. 176—80. [14/11. 1918.*].) Bister.

A. Lacroix, *Über die Existenz des Pseudobrookits in den Höhlungen der Basaltstalaktiten des La Réunion.* Der tätige Vulkan La Réunion auf der gleichnamigen Insel östlich von Madagascar zeichnet sich durch große Flüssigkeit seiner basaltischen Laven aus, deren erstarrte Ströme lange Tunnels und weite Grotten enthalten. Von den Wölbungen derselben hängen unzählige Lavastalaktiten herab, von denen die glühende Lava abgetropft ist und schöne Stalagmiten erzeugt hat. Da die hierdurch erwiesene Dünnflüssigkeit auf einen großen Gehalt an glasiger Materie schließen ließ, so konnte man a priori erwarten, daß die Stalaktiten aus glasigem Basalt bestehen. Dies ist aber nicht der Fall. Sie besitzen vielmehr einen sehr vollkommen krystallinen Bruch. Die dicken Stalaktiten besitzen keinerlei Besonderheiten in der mineralischen Zus. und Struktur und sind äußerlich ziemlich regelmäßig. Sie stellen eine hochkrystallinische Facies des umgebenden Gesteins dar mit einer Tendenz zur doleritischen Struktur. Im Gegensatz hierzu ist die Oberfläche der Stalagmiten und der schlanken gewundenen und aufgebauschten Stalaktiten von einer Magnetitzone gebildet, an die sich im allgemeinen von großen Plagioklasleisten umhüllte Augitkrystalle anlehnen. Die Krystalle werden nach dem Innern der Säulen zu immer größer. Die Plagioklase und der Augit besitzen sehr gut ausgebildete Formen und sind gleichzeitig auskrystallisiert; ophitische Verwachsungen sind häufig. Trotz gleicher chemischer Zus. mit dem normalen Gestein fehlt in diesen BB. der Olivin. Dies ist so zu erklären, daß die geringe Menge möglichen (virtuellen) Peridots, welche die Berechnung zum Ausdruck bringt, in der glasigen M. im potentiellen Zustande verborgen bleibt, während bei der langsam fortschreitenden Verfestigung des Gesteins bei abnehmenden Tempp. die

der Krystallisation des Olivins günstigen Bedingungen vor der Krystallisation der Metasilicate erreicht werden. — Die langen, und besonders die röhrenförmigen Stalaktiten sind manchmal auf ein mehr oder weniger langes Stück hohl. Die Wände der Höhlungen sind mit glänzenden Plagioklas- und Pyroxenkrystallen gepflastert. Zwischen diesen Silicaten hat Vf. in einigen Stücken schöne Krystalle von Pseudobrookit gefunden, die sich von denen des Riveau grand am Mont-Dore nur durch ihre längere und dünnere Gestalt, ihre rotbraune Farbe und ihre Klarheit unterscheiden. Der Pseudobrookit hat gleichzeitig mit den Silicaten zusammen auszukrystallisieren begonnen. Der größte Teil hat sich aber erst nach der Verfestigung der anderen Mineralien gebildet, und zwar sicher durch pneumatolytische Einw. im Innern der Stalaktitenhohlräume, da auf weniger als 1 mm Entfernung von der Innenwand keine Spur des Minerals mehr gefunden wird. Der Pseudobrookit ist also auch hier kein dem Magma entstammendes Mineral. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 183—86. [12/12. 1918.*].) Bister.

Th. Teumer, *Die Bildung der Braunkohlenflöze im Senftenberger Revier.* In den Tagebauen des Senftenberger Reviers beobachtet man gewaltige Baumstümpfe (Stubben) von Sumpfzypressen (Taxodium) und Mammutbäume (Sequoja), zwischen denen oft wirr durcheinander die offenbar von den Wurzelstümpfen getrennten Stämme liegen, und zwar sowohl am Hangenden wie am Liegenden, als auch in anderen Horizonten im Innern des Flözes. Die Stubben stehen in ausgesprochenen Horizonten, die einen schlagenden Beweis für die Autochthonie der dortigen Kohlenflöze liefern. Unter und über diesen Horizonten, sowie auch um die Holzbestandteile der Horizonte hat sich ausgesprochen erdig-stückige, holzfreie Braunkohle abgelagert. Vf. erklärt die Bildung dieser Horizonte durch ein plötzliches (instantanes) Sinken des Gebiets oder einzelner Teile, dessen Betrag im Höchstfalle etwa 2 m gewesen ist, und womit ein scheinbares Steigen des Grundwasserspiegels verbunden gewesen ist. Zur Erklärung der Braunkohlenflözbildung ist daneben allerdings auch der langsame (säkulare) Senkungsvorgang nicht zu entbehren. Zuletzt muß man dann wieder einen Senkungsvorgang dafür verantwortlich machen, daß durch ein Absinken, das so schnell erfolgte, daß der Pflanzenwuchs damit nicht mehr Schritt halten konnte, die Flözbildung aufhörte, und anorganische Ablagerungen in einem Seebecken zum Absatz kamen. Der Vergleich der Braunkohlenflözbildung mit der einer rezenten Wiesentorfanhäufung oder auch einem Zwischen- und Hochmoor hält Vf. für unzutreffend; vielmehr wurde das gesamte Braunkohlenflöz durch ein Sumpfzypressenwaldmoor erzeugt. (Braunkohle **18**. 577 bis 579. 31/1.) Rosenthal.

Die neu erbohrte Erdgasquelle *in Neuengamme bei Hamburg.* Nachdem die alte, im Jahre 1910 in Neuengamme erbohrte Erdgasquelle zum Erliegen gekommen war, ist neuerdings eine neue Bohrung in einer Entfernung von etwa 10 m von der alten niedergebracht worden. Diese neue Bohrung hat in einer Tiefe von 280 m die gasführende Schicht erreicht. Der Gasdruck der neue Quelle beträgt geschlossen 8,6 Atm., bei fließender Quelle anfangs 7,4, jetzt 6,4 Atm. Die tägliche Entnahme beträgt jetzt etwa 100000 cbm. Das Gas enthält 97% Methan. Es wird in direkten Rohrleitungen nach den drei Hamburger Gaswerken geleitet und dort im Verhältnis von 1 : 3 mit einem aus Kohlen- und Wassergas bestehenden Mischgase gemischt. (Petroleum **15**. 565—66. 1/2.) Rosenthal.

D. Organische Chemie.

R. Willstätter, *Über den gegenwärtigen Stand der aliphatischen Chemie.* Vortrag, gehalten in der allgemeinen Sitzung auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Würzburg am 7/9. 1919. (Ztschr. f. angew. Ch. **32**. 329—32. 21/10. [10/9.] 1919. München.) Pflücke.

A. Mailhe und **F. de Godon**, *Katalytische Darstellung von gewöhnlichem Äther auf trocknem Wege.* Durch Überleiten von Alkoholdampf über entwässerten Alaun bei 180—195° wurden bis zu 71% der theoretischen Ausbeute an Diäthyläther erhalten. Bemerkenswert ist, daß das Gewicht des Katalysators von viel größerem Einfluß auf die Ausbeute ist als die Oberfläche; die Ausbeute steigt mit dem Gewicht. Sie hängt ferner stark von der Gasgeschwindigkeit ab. Bei Verwendung von wss. A. sinkt die Ausbeute (berechnet auf abs. A.); immerhin gibt noch ein A. von 60 Vol.-Proz. 30—40% Ausbeute. Die Vorzüge des Verfahrens liegen, abgesehen von dem billigen Preise und der Möglichkeit einer leichten Regenerierung des Katalysators, in der niedrigen Rk.-Temp., der Gewinnung eines sofort reinen Äthers, der völligen Ausnutzung des A. und der Verwendung wss. Alkohole. B. von Äthylen und Aldehyd findet bei richtig geleitetem Prozeß nicht statt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 565—68. Okt. 1919. [25/4. 1916].) Richter.

J. Bancelin und **G. Rivat**, *Über die Destillation wässeriger Lösungen von Glykolchlorhydrin.* Bei der Dest. wss. Lsg. von sorgfältig gereinigtem Glykolchlorhydrin erhält man eine konstant sd. Fraktion vom $Kp._{760}$ 97,85° und $D.^{15} = 1,094$, die 18,0% Cl enthält und daher der Zus. 41% Glykolchlorhydrin + 59% W. bezw. $CH_2Cl \cdot CH_2OH + 6,5\ H_2O$ entspricht. Das Präparat von Gomberg (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1414; C. **1920**. I. 196), der 42,5% Glykolchlorhydrin fand, enthielt wahrscheinlich etwas Äthylendichlorid, da der Vf. bei der Verwendung von technischem Ausgangsprod. auch 42,0% fand. Das unter 760 mm konstant sd. Gemisch läßt sich durch Dest. unter 50 mm (Kp. 35—36°), sowie durch Ausfrieren bei ca. — 12° teilweise entmischen, so daß kein definiertes Hydrat vorliegen dürfte, was auch nach den Resultaten der kryoskopischen und ebullioskopischen Unterss. und nach Viscositätsmengen wenig wahrscheinlich ist. Fraktionen von höherem Gehalt als 41% können durch Dest. nicht erhalten werden. Bei der Dest. einer 25%ig. Lsg. mit Wasserdampf wurden Fraktionen von höchstens 32,6% erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 552—60. Okt. [2/7.] 1919.) Richter.

Rudolf Wegscheider und **Helene Schreiner**, *Über Isoamylsulfoniumverbindungen.* Triisoamylsulfoniumjodid ist durch Addition von Isoamylsulfid u. Isoamyljodid bei Zimmertemp. nicht in praktisch brauchbarer Zeit zu gewinnen. *Isoamylsulfid* reagiert mit Jodäthyl weit rascher, als Äthylsulfid mit Isoamyljodid; die Bildungsgeschwindigkeit der Sulfoniumverbb. aus den Bestandteilen scheint also in erster Linie von der Beweglichkeit des Halogens in der angewandten Halogenverb. abzuhängen. Die geringe Reaktionsfähigkeit der Isoamylhalogenide zeigt sich auch darin, daß die Umwandlung des Isoamylchlorids in Jodid nicht in derselben Weise ausführbar ist, wie beim Benzylchlorid. — Triisoamylsulfoniumjodid konnte in Form von Doppelsalzen erhalten werden. Die Zink- u. Cadmiumsalze haben die n. Zus. $2\,A \cdot J + MeJ_2$, das Quecksilbersalz dagegen die abweichende $3\,A \cdot J + 2\,HgJ_2$.

Versuche. Käufliches *Amylsulfid* erwies sich als nicht einheitlich. — *Isoamylschwefelsäure* wird durch Stehen eines Gemisches gleicher Gewichte Isoamylalkohol und konz. H_2SO_4 über Nacht, Neutralisieren mit aufgeschlämmtem $BaCO_3$ u. Verdampfen des Filtrats im Vakuum in 50% Ausbeute als Ba-Salz erhalten. — Zur Darst. von *Isoamylsulfid* sättigt man 90 ccm einer Lsg. von 8,5 g KOH in 225 ccm A. mit H_2S, vereinigt mit dem Rest, läßt mit 10 g Isoamyljodid über Nacht stehen und erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß; Ausbeute 94% der Theorie; oder man neutralisiert das aus 240 g Isoamylalkohol und 535 g konz. H_2SO_4 erhaltene Reaktionsgemisch (s. o.) mit aufgeschlämmtem $CaCO_3$, macht das Filtrat mit K_2CO_3 deutlich alkal., verdampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne und dest. den Rückstand mit K_2S-Lsg. aus 150 g KOH; Ausbeute 55 g. — Addition von Äthylsulfid an Isoamyljodid findet auch nach fünfmonatlichem Stehen nur in ge-

ringem Betrag statt. — Aus h. alkoh. Lsg. von Isoamyljodid, Äthylsulfid u. $HgCl_2$ scheidet sich hauptsächlich *Äthylsulfid-monomercurichlorid*, $(C_2H_5)_2S + HgCl_2$, ab; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. geht dieses leicht in *Äthylsulfid-dimercurichlorid*, $(C_2H_5)_2S + 2HgCl_2$, (farblose Krystalle aus A., F. 127°, zers. sich bei 160°; durch h. W. zers.) über, das auch aus 1 Mol. Äthylsulfid mit 2 Mol. $HgCl_2$ in alkoh. Lsg. entsteht. — Isoamylsulfid vereinigt sich mit C_2H_5J bei elfmonatlichem Stehen z. T. zu einem dicken, in Ä. swl., in A. l. Öl, mit CH_3J in 14 Tagen zu einem zähfl., beim Impfen erstarrenden Öl; *Methyldiisoamylsulfinjodid*, im Vakuum krystallisiert, F. gegen 60°, zers. sich über 80°. — Die Rk. zwischen Isoamylsulfid u. Isoamyljodid verläuft beim Stehen oder Erhitzen außerordentlich träge.

Verss. zur Darst. von Triisoamylsulfindoppelsalzen mittels $FeCl_3$, PbJ_2, SnJ_4, SnJ_2 u. AgJ blieben ohne Ergebnis. — *Di-[triisoamylsulfin]-zinkjodid*, $C_{30}H_{66}S_2J_4Zn = 2(C_5H_{11})_3SJ + ZnJ_2$ entsteht aus 19 g ZnJ_2, 23,59 g Isoamyljodid und 21,52 g Isoamylsulfid bei 48-stdg. Erhitzen im Wasserbad, dann eintägigem Stehen; Krystalle (aus A. oder A. + Ä.), F. 134°; ll. in k. A., aus h. W. unzers. krystallisierbar. — *Di-[triisoamylsulfin]-cadmiumjodid*, $2(C_5H_{11})_3S\cdot J + CdJ_2$, aus je 1 Mol. Isoamylsulfid, Isoamyljodid und CdJ_2 auf dem Wasserbad (1/2 Stde.); gelbliche Nadeln (aus A.), F. 126–127°, ll. in Aceton und h. A., wl. in Bzl., wird durch h. W. zers. — *Tri-[triisoamylsulfin]-dimercurichlorid*, $C_{45}H_{99}S_3J_7Hg_2 = 3(C_5H_{11})_3S\cdot J + 2HgJ_2$ entsteht aus 1 Mol. HgJ_2 und je 2 Mol. Isoamyljodid u. Isoamylsulfid bei 8-stdg. Erwärmen im Wasserbad ohne Lösungsmittel; hellgelbe Krystalle (mit A. verrieben), F. 66—67° zu trüber, bei höherer Temp. klarer Fl.; wl. in A., Ä. u. W. — Bei der analogen Rk. mit Wismutjodid entstehen anscheinend Gemische verschiedener Triamylsulfinwismutjodide. — Die Rk. zwischen Isoamylsulfid und Isoamyljodid läßt sich anscheinend katalytisch beschleunigen; nach 3-tägigem Erhitzen von 30 g Isoamyljodid, 27 g Isoamylsulfid und 33 g molekularem Silber schieden sich 0,1 g nadelförmiger Krystalle ab, wahrscheinlich $(C_5H_{11})_3S\cdot J + 2AgJ$; F. 89—92°, bei 120° trüb, bei 180° gelb und fest; l. in h. W. Außerdem entstehen geringe Mengen eines Öls, wahrscheinlich *Triisoamylsulfinjodid*, $(C_5H_{11})_3S\cdot J$; erstarrt allmählich, F. 62—70°, ll. in A., daraus durch Ä. ölig gefällt, l. in Bzl. und h. W. (Monatshefte f. Chemie **40**. 325—39. 29/11. [10/7.*] 1919. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Iwan Bolin und **Gunnar Linder**, *Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Lichte.* FEHLINGsche Lsg. bestimmter Zus. wurde in flachen Glaskolben aus sehr dünnem Glase oder in Quarzkuvetten der Bestrahlung einer Bogenlampe von ungefähr 1800 Normaleinheiten ausgesetzt. Die infolge der Belichtung ausgefallenen Cu_2O-Mengen wurden dann titrimetrisch bestimmt. Im Dunklen schied die FEHLINGsche Lsg. auch nach drei Monaten kein Cu_2O ab, so daß bei Lichtversuchen, die nur einige Stunden dauerten, keine Rücksicht auf die Dunkelverss. genommen zu werden brauchte. Der Temperaturkoeffizient bei der Belichtung im Glasgefäß ist gleich Null, während er im Quarzgefäß ungefähr gleich 1,2 ist. Bei der Belichtung im Glasgefäß zeigte es sich, daß die ausgeschiedene Menge Cu_2O proportional der Zeit war, daß die Rk. also von der nullten Ordnung war. Im Quarzgefäß ist die ausgeschiedene Menge anfangs ebenfalls proportional der Zeit. Aber nach 2 Stdn. 15 Min. stiegen Gasblasen, auf und die Reaktionsgeschwindigkeit wurde merklich vergrößert, um später wieder abzunehmen. Bei Belichtung im Glasgefäß endet die B. von Cu_2O mit dem Aufhören der Belichtung, während sie sich im Quarzgefäß auch eine Zeitlang im Dunklen fortsetzt. Durch Ggw. von Glucose wird die Ausfällung des Cu_2O etwas verlangsamt, weil die Glucose wohl einen Teil der photochemisch wirksamen Strahlen absorbiert. Ändert man die Zus. der FEHLINGschen Lsg. so, daß die Konz. des $CuSO_4$ und des NaOH zunimmt, so wächst die

Reaktionsgeschwindigkeit, um dann wieder abzunehmen. Der abweichende Verlauf im Quarzgefäß kann darauf zurückgeführt werden, daß die kurzwelligen Strahlen (< 350 $\mu\mu$), die von dem Quarzgefäß, nicht aber von dem Glasgefäß durchgelassen werden, das freie Seignettesalze in reduzierende Stoffe zersetzen, die später Cu_2O ausfällen. Das Seignettesalz muß von den kurzwelligen Strahlen in anderer Weise zersetzt werden als von den langwelligen. (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 721—36. 9/12. [13/5.] 1919.) J. Meyer.

P. Karrer und **W. Kaase**, *Beiträge zur „Waldenschen Umkehrung"*. Vff. haben aus der *d-Glutaminsäure* durch Substitution am asymm. C verschiedene Derivate hergestellt und ihre Rotationsdispersionskurven miteinander verglichen. Glutaminsäure wurde nach einem später zu beschreibenden Verf. in *l-Chlorglutarsäure* verwandelt. Diese wurde zum Zn-Salz der aktiven *Oxyglutarsäure* umgesetzt, aus diesem die freie *Oxyglutarsäure* und deren *Lacton* hergestellt. Das Zn-Salz der Oxyglutarsäure wurde mit PCl_5 in die l-Chlorglutarsäure verwandelt. Durch Verseifen mit Silberoxyd wurde letztere in das Ag-Salz der *Butyrolacton-γ-carbonsäure* und die freie Säure selbst übergeführt. Aus der Glutaminsäure wurde schließlich der *Pyroglutaminsäureäthylester* hergestellt. Die Übergänge sind nachstehend übersichtlich dargestellt:

(d)-Glutaminsäure ⟶ (l)-Pyroglutaminsäure
↓
(l)-Chlorglutaminsäure ⟶ (d)-Oxyglutarsäurelacton-Ag = (d)-Butyrolacton-γ-carbonsaures Ag
↓
(d)-Oxyglutarsaures Zn
↓
(l)-Oxyglutarsäure
↓
(d)-Oxyglutarsäurelacton ⟵ (d)-Butyrolacton-γ-carbonsaures Ag

Es wurden also bei den Umwandlungen Körper erhalten, die im Drehungsvermögen ziemlich regelmäßig zwischen d und l abwechseln. Eine Gesetzmäßigkeit läßt sich nicht erkennen. Aus den *Rotationsdispersionskurven* (im Original) sieht man, daß diese für Glutaminsäure, oxyglutarsaures Zn, Oxyglutarsäure, Oxyglutarsäurelacton und dessen Ag-Salz und auch für Pyroglutaminsäure alle nach einem Maximum zustreben, das im positiven Teile des Feldes liegt, gleichgültig, ob die Rotationsdispersionskurve selbst im positiven oder negativen oder in beiden Feldern verläuft. Darin dokumentiert sich offenbar irgend eine tiefere Verwandtschaft. Es wäre denkbar, daß die gleiche Richtungstendenz der Rotationsdispersionskurven auf einer gleichen Konfiguration am asymm. C-Atom beruht, u. daß somit alle obigen Verbb. konfigurativ gleichartig gebaut sind. Einzig die l-Chlorglutarsäure hätte die entgegengesetzte (linke) Konfiguration. Diese Arbeitshypothese wird durch gleichen Verlauf der Kurven von Glutaminsäure und Pyroglutaminsäureester einerseits und von oxyglutarsaurem Zn, Oxyglutarsäure, Butyrolactoncarbonsäure und deren Ag-Salz unterstützt. Die von Clough (Journ. Chem. Soc. London **113**. 526; C. **1919**. I. 713) abgeleiteten Schlüsse stimmen mit den Ausführungen der Vff. gut überein. Clough ist der Ansicht, daß PCl_5 und Thionylchlorid aus aliphatischen α-Oxycarbonsäuren ohne Konfigurationsänderung die α-Chlorcarbonsäuren erzeugen. Dagegen soll durch Einw. von Nitrosylchlorid auf α-Aminocarbonsäuren und bei Einw. von Silberoxyd auf α-Chlorcarbonsäuren Konfigurationswechsel stattfinden. Einer dieser Sätze ist für den Fall der Glutaminsäure unrichtig. Vff. bezeichnen alle die Körper mit d-, deren Rotationsdispersionskurven mit abnehmender Wellenlänge dem positiven Maximum zustreben, u. alle diejenigen mit l-, bei denen diese Kurven nach einem negativen Maximum hin zunehmen. Die untersuchten Verbb. wären also d-Glutaminsäure, d-Pyroglutaminsäure, d-α-Oxyglutarsäure, d-oxyglutarsaures Zn, d-α-Butyrolacton-γ-carbonsäure und d-Ag-Salz, l-Chlorglutarsäure.

Ähnliche Regelmäßigkeiten fanden Vff. bei der *l-Asparaginsäure.* Diese dreht in HCl- und wss. Lsg. nach rechts, in alkal. Lsg. nach links. Trotzdem strebt die Rotationsdispersionskurve der alkal. Lsg. einem positiven Maximum zu. Die Säure ist deshalb richtiger als *d-Asparaginsäure* zu bezeichnen. — *l-Asparaginsäureäthylester* dreht, wie aus der Rotationsdispersionskurve hervorgeht, in verd., alkoh. Lsg. positiv; er ist deshalb als d-Asparaginsäureester anzusehen. Nach dem Nomenklaturvorschlag der Vff. müßte man die Übergänge von Asparaginsäure ⟶ Chlorbernsteinsäure ⟶ Äpfelsäure folgendermaßen bezeichnen: *d-Asparaginsäure* ⟶ *l-Chlorbernsteinsäure* ⟶ *d-Äpfelsäure.*

Versuchsteil. *d-Butyrolacton-γ-carbonsaures Ag*, $C_5H_5O_4Ag$ = $AgO_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO$ (CH und CO durch —O— verbunden), erhalten durch Kochen von 2,5 g l-α-Chlorglutarsäure mit Silberoxyd in absol. A.; Nadeln; sll. in W., wl. in k., ll. in h. A.; unl. in Ä. — *l-Chlorglutarsäure*, $C_5H_7O_4Cl$, erhalten durch Zerreiben von entwässertem, d-α-oxyglutarsaurem Zn mit PCl_5 und Erwärmen auf dem Wasserbade; Krystalle (aus Ä. mit Lg.). Es wurde dieselbe Säure erhalten, die auch aus Glutaminsäure u. Nitrosylchlorid sich bildet. Über die Best. der Rotationsdispersionskurven vgl. im Original. (Helv. chim. Acta **2**. 436—54. 1/10. [22/6.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

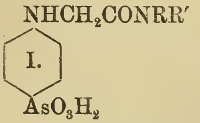
Lucius A. Bigelow, *Eine Studie über die Oxydation von Seitenketten mit Kaliumpermanganat.* Es ist eine vergleichende Unters. angestellt über die Bedingungen, die einen Einfluß auf die Oxydation der isomeren *Nitrotoluole* mit alkal. $KMnO_4$ ausüben. Eine allmähliche Steigerung der Alkalikonz. des Oxydationsgemisches begünstigt die Oxydation des o- u. p-Nitrotoluols bis zu einem gewissen Grade, während die Oxydation des m-Nitrotoluols am besten in einem neutralen Medium ausgeführt wird. Eine erhöhte Verdünnung begünstigt die Oxydation aller drei isomeren Nitrotoluole; p-Nitrotoluol wird am schnellsten oxydiert, es folgt die o-Verb. und dann die m-Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1559—81. Oktober [14/7.] 1919. New Haven [Conn.] YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

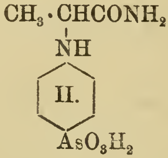
Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen. Teil I. Ein Plan für die Synthese von Arsenverbindungen für chemotherapeutische Zwecke.* Es ist ein Plan aufgestellt, nach dem organische *Arsenverbindungen* für chemotherapeutische Zwecke hergestellt werden sollen. Die Verbb. sollen auf ihre Verwendbarkeit zur Behandlung der durch Trypanosomen und Spirochaeten hervorgerufenen Infektionen untersucht werden. Über die biologischen Verss. wird von BROWN und PEARCE an anderer Stelle berichtet. *Arsanilsäure*, die zugänglichste der aromatischen Arsenverbb., dient in der Hauptsache als Ausgangsmaterial. Hergestellt sollen werden: I. *Diazoaminoverbb.*: A—N═N—NRR′, II. *Azofarbstoffe*: A—N═N—R (R = aromatischer Kuppler), III. *N-substituierte Amide der N-Phenylglycin-p-arsinsäure*: $A—NHCH_2CONRR'$, IV. *β-substituierte Ureide der N-Phenylglycin-p-arsinsäure*: $A—NHCH_2CONHCONHR$, V. *substituierte N-Phenylglycylderivate der Arsanilsäure*: $A—NHCOCH_2NHR\cdot$, VI. *substituierte o-Phenylglykollylderivate der Arsanilsäure*: $A—NHCOCH_2OR\cdot$ und VII. *substituierte Amide der o-Phenylglykolsäure p-arsinsäure*: $A—(o)CH_2CONHR\cdot$ [A = Arylarsinsäureradikal, R und R′ = H, Alkyl, Aryl, bezw. substituiertes Aryl.]. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1581—87. Okt. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical. Research.) STEINHORST.

Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen. Teil II. Die Amide und Alkylamide der N-Arylglycinarsinsäuren.* (Teil I.: JACOBS, HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1581; vorst. Ref.) *Natrium-p-aminophenylarsinat* (Na-Arsanilat) gibt mit Chloressigsäure *Phenylglycin-p-arsinsäure* (D.R.P. 204664; C. **1909**. I. 234). Die Amide und Alkylamide der Chloressigsäure reagieren in gleicher Weise unter B. von Verbb. der allgemeinen Formel I., in

welcher R und R′ H, Alkyl, Benzyl oder substituierte Benzylradikale sein können. Hergestellt sind Derivate der o,m,p-Arsanilsäuren und homologer Aminoarylarsinsäuren. Die erhaltenen *Glycinamidarsinsäuren* stellen farblose, krystallinische Prodd. dar, die in den üblichen Lösungsmitteln wl. sind. Die Basizität der Säuren ist schwächer als die der betreffenden Arsanilsäuren. Die Aminogruppe wird leicht abgespalten unter B. der entsprechenden *Glycinarsinsäuren.*

Derivate der p-Aminophenylarsinsäure. *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinamid* (*N-Phenylglycinamid-p-arsinsäure*), $C_8H_{11}O_4N_2As$ = (I., R und R′ = H). 434 g Arsanilsäure werden in 2 l n. NaOH gel. Nach Zusatz von 375 g Chloracetamid wird 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Zur abgekühlten Lsg. werden 75 ccm konz. HCl gegeben, es wird abfiltriert u. mit k. W. gewaschen. Zur Reinigung suspendiert man in genügend W., um





eine dünne Paste zu erhalten, u. löst unter Rühren in 25%ig. NaOH. Durch Ansäuern der filtrierten Lsg. werden kleine, glänzende Platten erhalten. Swl. in k. W., ll. in h. W., woraus Aggregate langer, dünner Platten resultieren. Unl. in CH_3OH, Aceton und Chlf., wl. in h. CH_3OH u. A. Swl. in verd. HCl, ll. in konz. HCl. Beim Kochen mit NaOH wird NH_3 abgespalten. Schnell erhitzt, tritt Dunkelwerden und Erweichen, aber kein Schmelzen bei 280° ein. Diese Verb., sowie die später beschriebenen, sind geschützt durch U.S.Patt. Nr. 1280119—1280127. Infolge der geringen Giftigkeit sind mit der Verb. eingehende biologische Verss. angestellt, über die von Brown und Pearce (a. a. O.) berichtet werden soll. — *Na-Salz,* $C_8H_{10}O_4N_2AsNa \cdot 0,5\,H_2O$. Dünne, perlmutterartig glänzende Platten. Ll. in k. W. — Das *K-Salz* und (NH_4)-Salz bilden dünne, glänzende, hexagonale, mkr. Plättchen. — *Ca-Salz.* Mkr., keilförmige Prismen. — *Mg-Salz.* Mikrokrystallines Pulver. — *Ag-Salz.* Aggregate dünner, mkr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)-glycinmethylester,* $C_9H_{12}O_5NAs$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2COOCH_3$. 40 g N-Phenylglycin-p-arsinsäure wird mit 120 g trockenem CH_3OH u. 12 g konz. H_2SO_4 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus h. W. oder h. A. mkr. Nadeln und dünne Platten. Wl. in W., k. A. u. h. Aceton, ll. in w. CH_3OH. Zersetzungspunkt ca. 285°. Der Ester ergibt mit konz. NH_3 bei Zimmertemp. das obige Glycinamid. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinäthylester,* $C_{10}H_{14}O_5NAs$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CO_2C_2H_5$. Aus 50%ig. A. flache, empfindliche Nadeln. F. (unter Zers.) 270°. Swl. in k. W., wl. in k. A., ll. in der Wärme. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)nitrosoglycinamid,* $C_8H_{10}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4N(NO)CH_2CONH_2$. 3 g lufttrockenes Na-Salz des obigen Glycinamids werden in 10 ccm W. gel. und mit 2 ccm 5-n. $NaNO_2$-Lsg. (1 Mol.) versetzt. Nach Zusatz von 5 ccm HCl (1 : 1) (ca. 2 Mol.) beginnt Krystallausscheidung. Aus W. Rosetten und Scheiben seidiger Nadeln, die sich bei 182—183° aufblähen. Swl. in k. CH_3OH und A., wl. in h. CH_3OH, A., k. Eg. und k. W. Ll. in h. Eg. und h. W. Unter H_2SO_4 tritt Gelbfärbung ein, die fast farblose Lsg. gibt einen braunroten Liebermannschen Test. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinmethylamid,* $C_9H_{13}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_3$. 44 g Arsanilsäure werden in 200 ccm n. NaOH gel. und 1 Stde. unter Rückfluß mit 25 g Chloracetylmethylamin (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 472; C. **1919**. III. 330) gekocht. Die Reinigung erfolgt durch Ausfällen aus der alkal. Lsg. mit Eg. Aus h. W. Aggregate gekrümmter Spieße. Swl. in CH_3OH, wl. in h. W. Zersetzungspunkt ca. 285°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinäthylamid,* $C_{10}H_{15}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_2H_5$. B. aus 44 g Arsanilsäure und 30 g Chloracetyläthylamin (Journ. Biol. Chem. **21**. 149; C. **1915**. II. 659) in üblicher Weise. Aus wenig h. W. dicke Krusten von Plättchen. Swl. in k. W. und A., ll. beim Erwärmen. Zersetzungs-

punkt 278—280°. Ein reines *Na-Salz* konnte infolge der Leichtlöslichkeit nicht erhalten werden. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-n-propylamid*, $C_{11}H_{17}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2CH_2CH_3$. B. durch 2-stdg. Kochen von 4,4 g Arsanilsäure u. 3 g Chloracetylpropylamin (loc. cit.) in n. NaOH. Zur Reinigung löst man in h., verd. NH_3 und fällt mit Eg. aus. Flache Nadeln oder Platten u. keilförmige Prismen. Wl. in h. W., ll. in h., 50%ig. A., woraus Scheiben mkr. Nadeln resultieren. Bis 280° schm. die Verb. nicht. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycindimethylamid*, $C_{10}H_{15}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CON(CH_3)_2$. B. durch ½-stdg. Kochen von Arsanilsäure mit 3 g Chloracetyldimethylamin (loc. cit.). Aus viel 50%ig. A. dünne, mkr. Nadeln u. charakteristische Scheiben. Swl. in den neutralen Lösungsmitteln. Zersetzungspunkt 241—242°. — *Na-Salz*, $C_{10}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 4H_2O$. Verlängerte, in W. ll. Platten. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycindiäthylamid*, $C_{12}H_{19}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CON(C_2H_5)_2$. B. durch 1-stdg. Kochen aus der Säure und 4 g Chloracetyldiäthylamin (loc. cit.). Durch Eg. aus der alkal. Lsg. in Form mkr. Aggregate kurzer Nadeln. F. (unter Gasentw.) 199—201°. Wl. in h. W., l. in h. CH_3OH und 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinpiperidid*, $C_{13}H_{19}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONC_5H_{10}$. B. durch 2-stdg. Erhitzen aus der Säure u. 4 g Chloracetylpiperidin (loc. cit.). Aus h., 50%ig. A. charakteristische Scheiben dünner, mkr. Nadeln vom Zersetzungspunkt 218—221°. L. in h. CH_3OH u. h., 50%ig. A., wl. in h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinbenzylamid*, $C_{15}H_{17}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_5$. 4,4 g Arsanilsäure werden in 20 ccm n. NaOH gel. und 4 Stdn. unter Rückfluß mit 3,7 g Chloracetylbenzylamin (vgl. Journ. Biol. Chem. **20**. 686; C. **1915**. II. 607), 4 g NaJ und 20 ccm A. gekocht. Das Reaktionsprod. wird aus alkal. Lsg. mit Eg. ausgefällt. Aus h., 85%ig. A. mkr. Nadeln vom Zersetzungspunkt 282—284°. L. in h., 50%ig. und 85%ig. A., sowie in h. CH_3OH. Swl. in h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-carboxaminobenzylamid*, $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4CONH_2$-(m). In ähnlicher Weise werden 22,5 g m-Carboxaminochloracetylbenzylamin (loc. cit.) in Rk. gebracht. Aus alkal. Lsg. mit Eg. in Form dicker Aggregate mkr. Nadeln ausfällbar. Bei langem Waschen mit W. resultieren kolloidale Lsgg. Zersetzungspunkt 237—239°. Wl. in h. W. und h. Eg. Unl. in h. A. — *Na-Salz*, $C_{16}H_{17}O_5N_3AsNa \cdot 5H_2O$. Rosetten und Scheiben empfindlicher Nadeln. Ll. in W. Mit Na-Acetat kann die Verb. ausgesalzen werden. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminobenzylamid*, $C_{17}H_{20}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4NHCOCH_3$-(p). B. in der üblichen Weise durch mehrstdg. Kochen von 4,8 g p-Acetaminochloracetylbenzylamin (vgl. EINHORN u. MAUERMAYER, LIEBIGS Ann. **343**. 299; C. **1906**. I. 922). Aus ammoniakalischer Lsg. mit Eg. ausfällbar in Form flacher, mkr. Nadeln. Fast unl. in allen üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von 50%ig. A., woraus diamantförmige Platten resultieren. Teilweise Sinterung bis ca. 280°. — *Na-Salz*, $C_{17}H_{19}O_5N_3AsNa \cdot 4,5H_2O$. Mkr., in W. ll. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-carboxureidobenzylamid*, $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4CONHCONH_2$-(m). B. durch 4-stdg. Einw. von m-(ω-Chloracetylaminomethyl)benzoylharnstoff (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2432; C. **1918**. I. 433). Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. glänzende, mkr. Aggregate empfindlicher Nadeln. Zersetzungspunkt 239—240°. Unl. in den neutralen Lösungsmitteln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)-4'-uraminobenzylamid*, $C_{16}H_{19}O_5N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4NHCONH_2$-(p). B. aus der Säure und p-Uraminochloracetylbenzylamin (loc. cit.). — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-methyl-4'-acetaminobenzylamid*, $C_{18}H_{22}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_3(CH_3)NHCOCH_3$-(m',p'). B. aus der Säure und 3-Methyl-4-acetaminochloracetylbenzylamin (loc. cit.). Die Reinigung erfolgt über das *Na-Salz*, $C_{18}H_{21}O_5N_3AsNa \cdot 6H_2O$, welches eine voluminöse, fast gelatinöse M. empfindlicher, mkr. Nadeln bildet. Das Salz ergibt mit Eg.

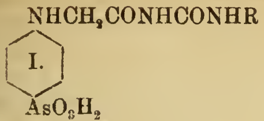
die Arsinsäureverb. Aus 50%ig. A. Aggregate flacher, kleiner Nadeln. Zersetzungspunkt 278°. L. in h. W. und h., 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)-α-aminopropionamid*, $C_9H_{13}O_4N_2As$ = II. 22 g Arsanilsäure werden in 100 ccm n. NaOH gel. und 3/4 Stdn. mit 22 g α-Brompropionamid gekocht. Man versetzt mit 40 ccm 10%ig. HCl und filtriert. Aus W. lange, dünne, hexagonale Platten. L. in h., 50%ig. A. Zersetzungspunkt 262—263,5°. — *Na-Salz*, $C_9H_{12}O_4N_2AsNa \cdot 2,5H_2O$. Aus A. lange, flache, mkr. Nadeln. — *Oxanilamid der p-Arsinsäure (p-Oxamylaminophenylarsinsäure)*, $C_8H_9O_5N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCOCONH_2$. 5 g wasserfreies Natriumarsanilat und 10 g Äthyloxamat werden 2 Stdn. auf 140—150° erwärmt. Man digeriert mit W., säuert mit Eg. an, filtriert und wäscht mit W. Filzige M. kleiner, bis 280° nicht schmelzender Nadeln. Swl. in h. W. u. 50%ig. A. Beim Erwärmen mit verd. NaOH wird NH_3 abgespalten.

Derivate der o- und m-Aminophenylarsinsäuren. N-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinamid, $C_8H_{11}O_4N_2As$. 8,8 g o-Aminophenylarsinsäure (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1583; C. **1919**. I. 619) werden in 40 ccm n. NaOH gel. und 3/4 Stdn. mit 7,5 g Chloracetamid erwärmt. Man säuert gegen Kongorot mit HCl an u. läßt in der Kälte stehen. L. in h., 50%ig. A. und h. W., aus diesem Scheiben langer, dünner Platten. Swl. in h. CH_3OH und A. Zersetzungspunkt 198—199°. — *N-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinamid*, $C_8H_{11}O_4N_2As$. Man kocht eine Lsg. von 25 g m-Arsanilsäure (loc. cit.) in 115 ccm n. NaOH u. 21 g Chloracetamid 45 Min. Aus wenig h. W. Aggregate prismatischer Nadeln. F. 175—177°. L. in k. W., sll. in h. W., h. A., CH_3OH und Eg., unl. in h. Aceton. — *N-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinmethylamid*, $C_9H_{13}O_4N_2As$. Aus 12 g Chloracetylmethylamin durch 1-stdg. Erwärmen mit der Säure. Aus h. W. Aggregate flacher, mkr. Nadeln oder Plättchen. Swl. in k. W. und 50%ig. A., ll. in der Wärme. F. (unter Gasentw.) 193—194,5°.

Derivate der Aminotolylarsinsäure. N-(2-Methylphenyl-5-arsinsäure)glycinamid, $C_9H_{13}O_4N_2As$. B. durch 1-stdg. Kochen von 4,6 g 3-Amino-4-methylphenylarsinsäure (loc. cit.) und 3,8 g Chloracetamid in n. NaOH-Lsg. Aus ammoniakalischer Lsg. mit Eg. in Form empfindlicher, verflochtener Nadeln, die bis 285° nicht schm., ausfällbar. Wl. in W., A. und Eg., ll. in der Wärme. L. in CH_3OH. — *N-(2-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinamid*, $C_9H_{13}O_4N_2As$. B. aus 23 g 1-Amino-2-methylphenyl-4-arsinsäure (aus o-Toluidin) u. 19 g Chloracetamid. Aggregate glänzender Plättchen durch Ausfällen der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. Zersetzungspunkt bei 283°. Swl. in h. W., l. in h., 50%ig. A. — *N-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinamid*, $C_9H_{13}O_4N_2As$. B. in analoger Weise aus 1-Amino-3-methylphenyl-4-arsinsäure (loc. cit.). Aus h. W. glänzende, diamantförmige Plättchen. L. in h., 50%ig. A. F. (unter Gasentw.) 203—205°. — *N-(2,5-Dimethylphenyl-4-arsinsäure)glycinamid*, $C_{10}H_{15}O_4N_2As$. 2,5-Dimethyl-4-aminophenylarsinsäure (loc. cit.) wird in n. NaOH gel. und 45 Min. mit 2 g Chloracetamid gekocht. Man säuert mit HCl gegen Kongorot an. Aus der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. Aggregate schwach brauner Platten und Prismen. F. (unter Zers.) 236—237°. Swl. in k. W., Eg. u. 50%ig. A., ll. in der Wärme. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1587—1600. Oktober [2/7.] 1919. New York. Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen.* Teil III. *Die Ureide und β-substituierten Ureide der N-Arylglycinarsinsäuren.* (Teil II: Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1587; vorst. Ref.) Verwendet man an Stelle von Amiden der Chloressigsäure die Ureide, bezw. die β-substituierten Alkyl- oder Arylderivate, so erhält man die Ureide, bezw. die β-substituierten Ureide der Arylglycinarsinsäuren der Konstitution I. R ist H, ein Alkyl oder ein Arylradikal. Bei Verwendung von Chloracetylharnstoff oder den einfachen β-Alkylderivaten wird das Alkalisalz der Aminoarylarsinsäure in wss. Lsg. gekocht

Bei der Herst. der β-Arylureide der Phenylglycinarsinsäure muß zur Lsg. 50%ig. A. verwendet werden, u. ist NaJ zur intermediären B. der reaktionsfähigeren Jodacetylverbb. zuzusetzen. Die neu hergestellten Arsinsäurederivate ähneln im allgemeinen den Amiden der Arylglycinarsinsäuren, es werden farblose, schwerer lösliche krystallinische Verbindungen erhalten. Die Ureidbindung wird leicht aufgespalten.



Derivate der p-Arsanilsäure. N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinureid, $C_9H_{12}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONH_2$. 44 g Arsanilsäure, in 200 ccm n. NaOH gel. u. 27 g Chloracetylharnstoff werden unter Rückfluß 1 Stde. gekocht u. mit 50 ccm konz. HCl versetzt. Durch Ausfällen der ammoniakal. Lsg. mit Eg. Aggregate mkr. Nadeln. Swl. in h. W. oder 50%ig. A., fast unl. in CH_3OH. Bis 280° tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*, $C_9H_{11}O_5N_3AsNa \cdot 2\,H_2O$. Durch Natriumacetat aus fällbar. Gut ausgebildete hexagonale oder diamantartige, mkr. Blättchen. Ll. in W. — *Ag-Salz*. Farblose, mkr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinmethylureid*, $C_{10}H_{14}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONHCH_3$. B. aus 44 g Arsanilsäure in 200 ccm n. NaOH und 30 g α-Chloracetyl-β-methylharnstoff durch Kochen für 1 Stde. Man säuert mit HCl gegen Kongorot an. Die Reinigung erfolgt durch Ansäuern der alkal. Lsg. mit Eg. Swl. in h. W., woraus lange, dünne, glänzende Nadeln resultieren. Swl. in h. 50%ig. A., unl. in den anderen neutralen Lösungsmitteln. Zersetzungspunkt 224—225°. Diese u. die anderen Verbb. sind durch U. S. Patents Nr. 1280119—1280127 geschützt. Die Verb. besitzt eine therapeutische Wrkg. bei der experimentellen Unters. der *Syphilis* u. *Trypanosomiasis* der Kaninchen. Über die biologischen Verss. wird von BROWN und PEARCE (a. a. O.) berichtet. — *Na-Salz*, $C_{10}H_{13}O_5N_3AsNa \cdot 7\,H_2O$. Aus wenig W. mkr. Blättchen. Das Salz bildet in W. leicht übersättigte Lsgg. — *Ag-Salz*, dünne, mkr. Blättchen. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinäthylureid*, $C_{11}H_{16}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONH \cdot C_2H_5$. B. in analoger Weise aus 3,3 g α-Chloracetyl-β-äthylharnstoff (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 473; C. **1919**. III. 330). Aus dem Na-Salz mit Eg. federartige, mkr. Nadeln. Swl. in h. W. u. CH_3OH, l. in 50%ig. A., F. (unter Zers.) 223—225°. — *Na-Salz*, $C_{11}H_{15}O_5N_3AsNa \cdot 4{,}5\,H_2O$. Aus 85%ig. A. dünne, mkr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinbenzylureid*, $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONH \cdot CONHCH_2C_6H_5$. 4,4 g Arsanilsäure wird in 20 ccm n. NaOH gelöst und mit 4,6 g α-Chloracetyl-β-benzylharnstoff (Journ. Biol. Chem. **21**. 152; C. **1915**. II. 659) und 20 ccm A. 3 Stdn. gekocht. Aus ammoniakal. Lsg. mit Eg. ausfällbar. Aus 50%ig. A. Rosetten empfindlicher Nadeln vom Zersetzungspunkt 225°. Wl. in h. W., unl. in CH_3OH. — *α-N-(Phenyl-4-arsinsäure)aminopropionylharnstoff*, $C_{10}H_{14}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH(CH_3)CONHCONH_2$. 8,8 g Arsanilsäure in 40 ccm n. NaOH werden 1 Stde. mit 8 g α-Brompropionylharnstoff gekocht. Man versetzt die abgekühlte Lsg. mit 20 ccm 10%ig. HCl u. filtriert. Die ammoniakal. Lsg. ist mit Eg. ausfällbar. Aus 50%ig. A. Aggregate kleiner Nadeln. Swl. in W. und CH_3OH. Zersetzungspunkt 225—226°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinphenylureid*, $C_{15}H_{16} \cdot O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONHC_6H_5$. 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH, 4,4 g Chloracetylphenylharnstoff, 4 g NaJ u. 40 ccm A. werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die filtrierte Lsg. wird h. mit Eg. versetzt. Federartige Aggregate seidiger Haare, F. bei 280°. L. in h. 50%ig. A., woraus lange, feine Nadeln resultieren, fast unl. in h. W. und CH_3OH. — *Na-Salz*, $C_{15}H_{15}O_5N_3AsNa \cdot 5\,H_2O$. Glänzende Blättchen, mit Na-Acetat aus wss. Lsg. ausfällbar. Aus 50%ig. A. flache Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminophenylureid*, $C_{17}H_{19} \cdot O_6N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONHC_6H_4NHCOCH_3$. 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH werden mit 5,4 g p-Acetaminophenylchloracetylharnstoff (Journ.

27*

Americ. Chem. Soc. **39**. 1455; C. **1918**. I. 17), 4 g NaJ und 20 ccm A. 4 Stdn. erwärmt. Man löst in NH_3 und fällt mit Eg. in der Wärme aus. Büschel flacher, mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt 265—266°. Unl. in h. W., l. in 25%ig. A., woraus federartige Gebilde langer, empfindlicher Haare. — *Na-Salz*, $C_{17}H_{18}O_6N_4AsNa \cdot 5H_2O$. Aus wenig h. W., welches wenige Tropfen Na_2CO_3-Lsg. enthält, wollige M. flacher Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-oxamylaminophenylureid*, $C_{17}H_{18}O_7N_5As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONHC_6H_4NHCOCONH_2$(m). 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH, 4,4 g NaJ und 6,2 g m-Chloracetyluraminoxanilamid (l. c.) in 40 ccm A. werden 6 Stdn. gekocht. Die Lsg. in NH_3 wird auf 500 ccm verd. und h. mit Eg. ausgefällt. Mikrokrystallines Pulver. Zersetzungspunkt 223—224°. Unl. in h. W., l. in h. 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-oxyphenylureid*, $C_{15}H_{16}O_6N_3As \cdot 1,5H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCO \cdot NHC_6H_4OH$(p). 2,2 g Arsanilsäure in 10 ccm n. NaOH werden mit 2,7 g p-Acetoxyphenylchloracetylharnstoff (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2441; C. **1918**. I. 433), 2 g NaJ u. 20 ccm A. gekocht. Man löst das mit 50%ig. A. gewaschene Reaktionsprod. in kalter verd. NaOH; es wird gegen Phenolphthalein, zur Verseifung der Estergruppe, genau alkal. gemacht. Die filtrierte Lsg. wird mit Eg. genau neutralisiert. Zu langes Stehen der alkal. Lsg. ist zu vermeiden, da sonst Phenylglycinarsinsäure gebildet wird. Aus dem Na-Salz mit Eg. in Form mkr. Nadeln. Bis 280° tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*, $C_{15}H_{15}O_6N_3As \cdot 4,5H_2O$. Perlmutterartig glänzende Platten. Aus 50%ig. A. glänzende Plättchen, wl. in W., zum Teil in der Wärme. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-uraminophenoxyacetamid*, $C_{17}H_{19} \cdot O_7N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONHC_6H_4OCH_2CONH_2$(p). B. in analoger Weise unter Verwendung von p-Chloracetyluraminophenoxyacetamid (l. c.). Nach 4—5-stdg. Kochen wird mit W. verd., filtriert u. die feste M. in NaOH gel. (ohne Überschuß); man macht mit Eg. genau neutral. Aus dem so erhaltenen *Na-Salz* mit Eg. glänzende, diamantartige Plättchen, fast unl. in h. W. und h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt 243—244°. — *Na-Salz*, $C_{17}H_{18}O_7N_4AsNa$. Aus 50%ig. A. Aggregate schwach purpurfarbener Platten. Sll. in h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-uraminobenzamid*, $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCONHC_6H_4 \cdot CONH_2$(m). Aus m-Chloracetyluraminobenzamid in der üblichen Weise durch 2-stdg. Kochen. Man verd. die Lsg. in NH_3 auf einige hundert ccm u. säuert mit Eg. an. Voluminöses, mikrokrystallines Pulver. Swl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A., woraus Scheiben flacher, mkr. Nadeln resultieren. F. (unter Zers.) 213—214°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-uraminobenzamid*, $C_{16}H_{17}O_6N_4As$. B. in üblicher Weise aus 5,2 g p-Chloracetyluraminobenzamid (l. c.) durch 5-stdg. Kochen. Die h. Lsg. in NH_3 gibt mit Eg. kurze, mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt bei 245°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-uraminophenylacetamid*, $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NH \cdot CH_2CONHCONHC_6H_4CH_2CONH_2$(m). Das 10,8 g m-Chloracetyluraminophenylacetamid (l. c.) enthaltende Reaktionsgemisch wird 3 Stdn. gekocht. Aus h. W. verschlungene Nadeln. L. in 50%ig. A. Zersetzungspunkt 214—216°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-uraminophenylacetamid*, $C_{17}H_{19}O_6N_4As \cdot H_2O$. Das 8,1 g p-Chloracetyluraminophenylacetamid (l. c.) enthaltende Reaktionsgemisch wird 4 Stdn. gekocht. Die alkal. Lsg. wird mit Eg. genau neutralisiert. Die h. alkal. Lsg. ergibt mit Eg. federartige Gebilde empfindlicher Nadeln. Swl. in h. W., l. in h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 218—221°. — *Na-Salz*, $C_{17}H_{18}O_6N_4AsNa \cdot 2,5H_2O$. Aus wenig w. W. mit dem gleichen Vol. A. in Form mkr., hexagonaler Plättchen ausfällbar.

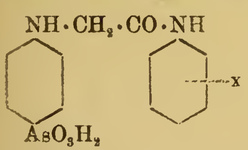
Derivate der o-Arsanilsäure. *N-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinureid*, $C_9H_{12}O_5N_3As$. 4,4 g o-Arsanilsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1583; C. **1919**. I. 619) in 20 ccm n-NaOH werden ½ Stde. mit 2,7 g Chloracetylharnstoff gekocht. Die abgekühlte Lsg. wird gegen Kongorot angesäuert, filtriert, die Säure in wenig W. suspendiert

und mit überschüssigem NH_3 behandelt. Die h. Lsg. wird mit Eg. stark angesäuert, wobei federartige Gebilde kleiner, empfindlicher Nadeln, die in den üblichen neutralen Lösungsmitteln fast unl. sind, resultieren. F. (unter Zers.) 231—232°. — *N-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinmethylureid*, $C_{10}H_{14}O_5N_3As$. 4,4 g o-Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH werden 50 Minuten mit 3,1 g α-Chloracetyl-β-methylharnstoff gekocht und dann $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Ausfällung der ammoniakal. Lsg. mit Eg. resultieren Ballen kleiner Nadeln. Swl. in h. W., A. u. CH_3OH, l. in h. Eg. F. (unter Zers.) 218°.

Derivate der m-Arsanilsäure. N-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinureid, $C_9H_{12}O_5N_3As$. B. in analoger Weise wie die o-Verb. aus der m-Arsanilsäure (l. c.). Farblose, mkr. Nadeln, die zuweilen in Bündeln angeordnet sind. L. in h. W. u. h. 50%ig. A. Aus ersterem Rosetten kleiner Nadeln. Zersetzungspunkt 208—209°. — *N-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinmethylureid*, $C_{10}H_{14}O_5N_3As$. Es werden in üblicher Weise 17,5 g m-Arsanilsäure u. 13 g α-Chloracetyl-β-methylharnstoff $^1/_2$ Stde. gekocht. Man versetzt mit 80 ccm n. HCl. Swl. in h. 50%ig. A. und h. W., aus letzterem Rosetten empfindlicher Nadeln. F. (unter Zers.) 213—213,5°.

Derivate substituierter Arsanilsäuren. N-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinureid, $C_{10}H_{14}O_5N_3As$. 16,2 g 3-Methyl-4-aminophenylarsinsäure (aus o-Toluidin) werden in 50 ccm n. NaOH gel. u. mit 9,5 g Chloracetylharnstoff $^1/_2$ Stde. gekocht. Die abgekühlte Lsg. versetzt man mit 25 ccm 10%ig. HCl. Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. empfindliche Nadeln. Swl. in h. W. und h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt ca. 235°. — *Na-Salz*, $C_{10}H_{13}O_5N_3AsNa \cdot 2H_2O$. Aus wenig h. W. glänzende Platten. — *N-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinmethylureid*, $C_{11}H_{16}O_5 \cdot N_3As$. 23 g 3-Methyl-4-aminophenylarsinsäure in Form des Na-Salzes und 15 g α-Chloracetyl-β-methylharnstoff werden 1 Stde. gekocht. Die mit W. verd. Lsg. wird mit 40 ccm 10%ig. HCl versetzt. Aus der h. ammoniakal. Lsg. mit 9 g ausfällbar. Swl. in h. W., l. in h. 50%ig. A. Haarartige Nadeln (aus W.), bezw. radial angeordnete M. kleiner Nadeln (aus 50%ig. A.). Zersetzungspunkt 218—219°. — *N-(2-Oxyphenyl-5-arsinsäure)glycinureid*, $C_9H_{12}O_6N_3As \cdot H_2O$. Man kocht eine Lsg. von 3,8 g 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure (l. c.) in 16,5 ccm n. NaOH 1 Stde. mit 4,4 g Chloracetylharnstoff u. erwärmt eine weitere Stunde auf dem Wasserbade. Aus h. verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. in Form flacher, kleiner, fast farbloser, glänzender Nadeln ausfällbar. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 203—205°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1600—10. Sept. [2/7.] 1919. New York. Lab. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) Steinhorst.

Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen.* Teil IV. *Aromatische Amide der N-Arylglycinarsinsäuren.* (Teil III, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1600; vgl. vorst. Ref.) Die Arylamide und substituierten



Arylamide der *Arylglycinarsinsäuren* der allgemeinen nebenstehenden Formel. Die hergestellten Verbindungen sind durch U. S.-Patents Nr. 1280119—1280127 geschützt. Die biologischen Ergebnisse werden von Brown und Pearce (a. a. O.) veröffentlicht. Die Verbb. sind leicht erhalten durch Einw. der aromatischen Chloracetylaminoverbb. auf die Na-Salze der Aminoarylarsinsäuren, gemäß der Gleichung:

$$NaHO_3AsC_6H_4NH_2 + ClCH_2CONHAr \longrightarrow H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHAr + NaCl.$$

Die Rk. wird in 50%ig. A. bei Ggw. von NaJ am leichtesten ausgeführt. Werden Chloracetylaminsäuren oder die einfacheren Chloracetylaminophenole verwendet, so wird die Rk. in wss. Lsg. ohne Zusatz von NaJ ausgeführt. Die erhaltenen Derivate der Phenylglycinarsinsäure wirken als Säuren und Basen, sie geben Salze, sowie mit genügend starker HCl Hydrochloride und als sekundäre Amine Nitrosoverbb.

Derivate der p-Arsanilsäure. *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinanilid*, $C_{14}H_{15}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_5$. 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH werden mit 17 g Chloracetanilid (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 1441; C. **1918**. I. 17) 100 ccm A. und 20 g NaJ 2 Stdn. gekocht. Die abfiltrierte M. wird mit 50%ig. A. gewaschen, in verd. NH_4OH gelöst und h. mit Eg. ausgefällt. Aus 50%ig. A. kleine, empfindliche Nadeln, die bis 285° nicht schmelzen. Unl. in den üblichen kalten neutralen Lösungsmitteln. In viel h. A., CH_3OH und Eg. l. Mit h. verd. HCl wird das Hydrochlorid erhalten. Die gleiche Verb. resultiert durch Einw. von 12 g Anilin auf 6 g (Phenyl-4-arsinsäure)glycinmethylester in 20 ccm CH_3OH bei Wasserbadtemp. Der A. wird abdestilliert und die Verb. zur Verseifung unveränderten Esters in verd. NaOH gelöst. Die filtrierte Lsg. wird mit Eg. angesäuert. — *Na-Salz*, $C_{14}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 4H_2O$. Ll. in W., glänzende Schuppen. — *Nitrosoverb.* $C_{14}H_{14}O_5N_3As \cdot H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4N(NO)CH_2CONHC_6H_5$. 3 g der obigen Arsinsäure werden in 35 ccm Eg. gelöst und langsam unter Schütteln mit 6 ccm 10%ig. $NaNO_2$ versetzt. Rosetten flacher Nadeln, die aus 50%ig. A. Scheiben langer, flacher, farbloser Nadeln ergeben. Die Verb. schäumt bei 190—192° stark auf. Swl. in h. W., ll. in h. 50%ig. A. und k. Eg., wl. in k. A. Mit H_2SO_4 wird die Verb. braun, die Lsg. ist farblos, die Ggw. von Phenol ergibt eine braune Färbung, die bald in Tiefgrün umschlägt. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-2'-toluidid*, $C_{15}H_{17}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CH_3$-(o). B. in analoger Weise durch Verwendung von Chloracetyl-o-toluidin in Ggw. von NaJ. Durch Ausfällen der h. alkal. Lsg. mit Eg. werden Aggregate flacher, mkr. Nadeln erhalten, die aus 50%ig. A. wollige M. empfindlicher Nadeln ergeben, die bis 275° nicht schmelzen. Wl. in h. W. und Aceton, unl. in k. A., l. in der Wärme, sowie in h. Eg. und in CH_3OH. — *Na-Salz*, $C_{15}H_{16}O_4N_2AsNa \cdot 2{,}5H_2O$. Aggregate langer, schmaler Plättchen. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-toluidid*, $C_{15}H_{17}O_4N_2As$. B. in üblicher Weise aus 3,7 g Chloracetyl-m-toluidin (Journ. Biol. Chem. **21**. 108; C. **1915**. II. 655). Aus 85%ig. A. Aggregate langer, dünner Platten. Zersetzungspunkt ca. 285°. Unl. in h. W. u. Aceton, l. in CH_3OH und A., ll. in h. Eg. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-toluidid*, $C_{15}H_{17}O_4N_2As$. B. aus Chloracetyl-p-toluidin. Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. kleine Aggregate kurzer, flacher, mkr. Nadeln. Aus h. 50%ig. A. wollige M. kleiner Nadeln, die sich bis 280° nicht zers. Unl. in h. W., wl. in h. CH_3OH u. A., ll. in h. Eg. — *Na-Salz*, $C_{15}H_{16}O_4N_2AsNa \cdot 3H_2O$. Lange, dünne, gekrümmte, glänzende Nadeln, wl. in k. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-α-naphthylamid*, $C_{18}H_{17}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_{10}H_7$-(α). B. aus Chloracetyl-α-naphthylamin. Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und h. 50%ig. A. Bis 280° schmilzt die Verb. nicht. Beim Erwärmen mit NaOH tritt Hydrolyse ein. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-β-naphthylamid*, $C_{18}H_{17}O_4N_2As$. B. aus Chloracetyl-β-naphthylamin und Na-Arsanilat in Ggw. von NaJ durch 4-stdgs. Erhitzen. Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. angesäuert Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A. Zersetzungspunkt 285—286°. — *Na-Salz*, $C_{18}H_{16}O_4N_2AsNa \cdot 4{,}5H_2O$. Aus wenig 50%ig. Alkohol Aggregate flacher Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycindiphenylamid*, $C_{20}H_{19}O_4N_2As \cdot 2H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CON(C_6H_5)_2$. Man kocht äquivalente Mengen von Na-Arsanilat, Chloracetyldiphenylamin und NaJ in 50%ig. A. Die sehr verd. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. lange, dünne, mkr. Blättchen. Swl. in h. W. und 50%ig. A. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 271—272°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-chloranilid*, $C_{14}H_{14}O_4N_2ClAs$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NH \cdot CH_2CONHC_6H_4Cl$-(p). B. aus Chloracetyl-p-chloranilin. Die h. Lsg. des Na-Salzes ergibt mit Eg. gezähnte, mkr. Blättchen, die oft kreuzförmig angeordnet sind. Unl. in h. W. u. 50%ig. A. Die Verb. schmilzt bis 280° nicht. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-jodanilid*, $C_{14}H_{14}O_4N_2JAs$. B. aus Chloracetyl-p-jodanilin (l. c.). Aus der

h. Lsg. des Na-Salzes mit Eg. resultieren breite kleine Nadeln. Unl. in h. W., bis 275° nicht schmelzend. — *Na-Salz*, $C_{14}H_{13}O_4N_2JAsNa \cdot 3,5H_2O$. Aus 85%ig. A., Rosetten von Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-nitroanilid*, $C_{14}H_{14}O_6N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NO_2$-(p). B. aus Chloracetyl-p-nitranilin (l. c.). Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit HCl lange, dünne, schwach gelbe Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A. Die Verb. schmilzt bis 285° nicht. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-aminoanilid*, $C_{14}H_{16}O_4N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NH_2$-(p). 16 g (Phenyl-4-arsinsäure)-4'-nitroanilid werden in 50 ccm h. 2-n. NaOH gelöst. Die erhaltene Suspension wird zu einem Ferrohydroxydschleim, hergestellt aus 80 g Ferrosulfat mit genügend 25%ig. NaOH, gegeben. Nach kurzem Schütteln ist die Reduktion in der Kälte vollständig. Die Aminosäure resultiert beim Ansäuern mit Eg. Zur Reinigung löst man in warmer 10%ig. H_2SO_4, behandelt mit Tierkohle, und gibt Na-Acetatlsg. hinzu, bis Kongorotpapier nicht länger blau gefärbt wird. Farblose, mkr. Nadeln oder Plättchen. Zersetzungspunkt 253—254°. Unl. in h. W. und 50%ig. A., l. in verd. HCl. Die saure Lsg. wird leicht diazotiert, mit R-Salz gekuppelt, resultiert ein roter Farbstoff. Das gleiche Anilid wird erhalten durch Hydrolyse von 5 g N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminoanilid mit 45 ccm HCl (1 : 1) und 15 ccm A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminoanilid*, $C_{16}H_{18}O_5N_3As$. B. durch 4-stdg. Kochen aus p-Chloracetylaminoacetanilid (l. c.). Aus h. verd. alkal. Lsg. mit Eg. resultieren Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A., die bis 285° nicht schmelzen. — *Na-Salz*, $C_{16}H_{17}O_5N_3AsNa \cdot 2H_2O$. Kleine, glänzende Plättchen aus h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-uraminoanilid*, $C_{15}H_{17}O_5N_4As \cdot 0,5H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NHCONH_2$-(p'). B. aus p-Chloracetylaminophenylharnstoff (l. c.) durch 2-stdgs. Kochen. Aus dem Na-Salz durch Eg. hellbraune, mkr. Aggregate. Swl. in h. W., 50%ig. A. und CH_3OH. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verbindung bei 230°. — *Na-Salz*, $C_{15}H_{16}O_5N_4AsNa \cdot 4H_2O$. Dicke M. farbloser, mkr. Nadeln.

N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-methyl-5'uraminoanilid, $C_{16}H_{19}O_5N_4As \cdot 0,5H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_3(CH_3)NHCONH_2$(p', m'). B. aus 18,4 g. 2-Methyl-5-chloracetylaminophenylharnstoff (l. c.). Die h. stark verd. alkal. Lsg. gibt mit Eg. Aggregate mikroskopischer Plättchen und Haare. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. bei 257—258°. Unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Na-Salz*, $C_{16}H_{18}O_5N_4AsNa \cdot 3,5H_2O$. Aus h. W. Krystallpulver, welches in W. ll. ist. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-oxamylaminoanilid*, $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = p-$H_2O_3As \cdot C_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NHCOCONH_2$(m'). 5,2 g m-Chloracetylaminooxanilamid (l. c.) werden in der üblichen Weise 6 Stdn. gekocht. Die h. ammoniakalische Lsg. ergibt mit Eg. schwach purpurfarbene, mikrokrystalline Aggregate. Unl. in h. W., swl. in h. 50%ig. A. Die Verb. zersetzt sich nur teilweise, ohne bis 280° völlig zu schm. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-oxamylaminoanilid*, $C_{16}H_{17}O_6N_4As$. B. durch 7-stdg. Kochen aus p-Chloracetylaminooxanilamid (l. c.). Aus ammoniakalischer Lsg. mit Eg. resultieren verzweigte Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in allen neutralen Lösungsmitteln, die Verb. schm. bis 280° nicht. Die Ausbeute ist eine äußerst geringe. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-2-aminophenol* [*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-2'-oxanilid*], $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4 \cdot$(OH)-(o.) 21 g o-Chloracetylaminophenol (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 458; C. **1919**. III. 330) und 50 g Arsanilsaure (2 Mol) werden in 220 ccm W. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit 50 ccm 10%ig. HCl u. filtriert ab. Die ammoniakalische Lsg. gibt mit HCl glänzende Krystalle. Aus h. W. lange, schmale, glänzende Blättchen. Zersetzungspunkt 190°, l. in k. A. und h. W. In alkal. Lsg. kuppelt sich die Verb. leicht mit diazotierter Sulfonilsäure unter B. einer orange gefärbten Lsg. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol* [*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-m'-oxanilid*]. Die Herst. wird an anderer Stelle beschrieben. —

N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-2'-methyl-5'-oxanilid, $C_{15}H_{17}O_5N_2As$. 12,4 g Arsanilsäure in 57 ccm n. NaOH werden mit 11,3 g 4-Methyl-5-chloracetylaminophenol ca. $1^1/_2$ Stdn. erwärmt. Das Reaktionsprod. wird mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. glänzende, rötliche Plättchen und mkr. Prismen. Zersetzungspunkt 220—225°, swl. in h. W., A., CH_3OH und Eg. In alkal. Lsg. kuppelt sich die Verb. mit diazotierter Sulfanilsäure unter B. einer röteren Färbung, als der für Verbb., in welchen die p-Stellung zur OH-Gruppe unbesetzt ist. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-methyl-5'-oxanilid*, $C_{15}H_{17}O_5N_2As$. B. aus 20 g 2-Methyl-5-chloracetylaminophenol (l. c.) in der üblichen Weise. Die h alkal. Lsg. gibt mit Eg. Prismen und verzweigte Blättchen, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. F. (unter Zers.) 258°. In alkal. Lsg. tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4'-aminophenol* [*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-oxanilid*], $C_{14}H_{15}O_5N_2As$. B. durch einstündiges Erwärmen von 33 g Arsanilsäure und 28 g p-Chloracetylaminophenol (l. c.). Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. schwach rötliche, glänzende Plättchen. F. 255—260°, unl. in h. W., 50%ig. A., 50%ig. Eg. und CH_3OH. — *Na-Salz*, $C_{14}H_{14}O_5N_2AsNa\cdot4,5H_2O$. Aus h. W. glänzende Plättchen. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-p'-anisidid*, $C_{15}H_{17}O_5N_2As = p\text{-}H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4OCH_3$. B. in üblicher Weise aus Chloracetyl-p-anisidin in Ggw. von NaJ. Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. glänzende Plättchen, die über 230° dunkeln und erweichen. Unl. in h. W. und h. 50%ig. A. In konz. H_2SO_4 resultiert eine fleischfarbene Lsg. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-1-amino-2-naphthol*, $C_{18}H_{17}O_5N_2As\cdot2H_2O$. 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH, 20 g NaJ, 100 ccm A. und 24 g 1-Chloracetylamino-2-naphthol (l. c.) werden 1 Stde. gekocht. Das Gemisch wird ammoniakalisch gemacht und das gebildete Anhydrid der 1-Amino-2-naphthoxyessigsäure (F. 215°) abfiltriert. Durch Ansäuern mit Eg., nochmaliges Lösen in NH_3, Behandeln mit Tierkohle und Ausfällen in der Hitze mit HCl resultieren Aggregate mkr. Platten u. Prismen. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 189—191°, l. in h. A. und h. Eg., l. in CH_3OH, unl. in W. — [*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4',1'-oxnaphthalid*)], *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-amino-1-naphthol*, $C_{18}H_{17}O_5N_2As\cdot1,5H_2O$. 4,4 g Arsanilsäure werden in der üblichen Weise mit 4,8 g 4-Chloracetylamino-1-naphthol (l. c.) in Ggw. von NaJ in alkoh. Lsg. 4 Stdn. gekocht. Aus h. verd. Lsg. des Na-Salzes mit Eg. mkr. Krystalle. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 240—242°, unl. in h. W., wl. in h. A., ll. in h. CH_3OH. — *Na-Salz*, $C_{18}H_{16}O_5N_2AsNa\cdot5,5H_2O$. Glänzende Platten aus wenig W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-amino-4,6-dichlorphenol*, $C_{14}H_{13}O_5N_2Cl_2As$. B. aus 2,4-Dichlor-5-chloracetylaminophenol (l. c.) und Na-Arsanilat bei Ggw. von NaJ in A. Die heißfiltrierte alkal. Lsg. gibt mit Eg. flache, farblose, mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt ca. 280°, unl. in h. W. und h. 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-amino-6-bromophenol*, $C_{14}H_{14}O_5N_2BrAs$. B. aus 16,5 g Arsanilsäure und 20 g 2-Brom-5-chloracetylaminophenol (l. c.) in der üblichen Weise. Aus h. alkal. Lsg. mit Eg. resultieren glänzende Blättchen. Zersetzungspunkt 255°, swl. in h. W., 50%ig. A. u. CH_3OH. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobrenzcatechin* [*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3',4'-dioxanilid*], $C_{14}H_{15}O_6N_2As$. 33 g Arsanilsäure in 150 ccm n. NaOH werden 1 Stde. mit 31 g 4 Chloracetylaminobrenzcatechin (l. c.) gekocht. Die alkal. Lsg. gibt mit Eg. gefärbte, mkr. Blättchen. Durch mehrmaliges Umfällen schwach rötliche, glänzende Blättchen. Zersetzungspunkt 260—265°, swl. in h. W., woraus lange, schmale, glänzende Platten resultieren. Swl. in h. A. und CH_3OH, leichter l. in h. 50%ig. A. $FeCl_3$ gibt eine blaupurpurne Färbung in wss. Lsg. Die Lsg. in überschüssigem verd. NaOH färbt sich schnell tief orangenfarben. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycylanthranilsäure*, $C_{15}H_{15}O_6N_2As = p\text{-}H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CO_2H\text{-}(o)$. 30 g N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycylanthranilsäureäthylester werden in überschüssiger 10%ig. NaOH

gel. und mehrere Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen. Erhitzen ist zu vermeiden, da in der Wärme die Amidobindung unter B. von Anthranilsäure abgespalten wird. Aus h. verd. Na-Acetatlsg. mit HCl charakteristische Oktaeder. Zersetzungspunkt 230—235°, unl. in h. W., l. in h. CH_3OH, A. u. 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycylanthranilsäureäthylester*, $C_{17}H_{19}O_6N_2As$ = p-$H_2O_3As \cdot C_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CO_2C_2H_5$-(o). Aus 25 g Chloracetylanthranilsäureäthylester (l. c.) in Ggw. von NaJ. Aus 50%ig. A. Rosetten empfindlicher Nadeln, die sich bis 280° nicht zersetzen, swl. in k. CH_3OH, l. in h. CH_3OH und A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-N-methylanthranilsäure*, $C_{16}H_{17}O_6N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2 \cdot CON(CH_3)C_6H_4CO_2H$-(o). 25 g Arsanilsäure in 115 ccm n. NaOH und 29 g Chloracetylmethylanthranilsäureäthylester (l. c.). 22 g NaJ in 115 ccm A. werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ein krystallinisches Prod. konnte nicht erhalten werden. Der rohe Ester wird in 150 ccm 10%ig. NaOH gel., filtriert und 4 Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen. Man säuert dann mit HCl gegen Kongorot an, löst in verd. Alkali und säuert mit HCl schwach gegen Kongorot an. Mkr. Nadeln, oder kurze, flache Platten. Zersetzungspunkt 230°, swl. in h. W. und CH_3OH, leichter l. in 50%ig. A., aus welchem es umkrystallisierbar ist.

N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-2-aminobenzamid, $C_{15}H_{16}O_5N_3As \cdot H_2O$ = p-$H_2O_3As C_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CONH_2$-(o). Man kocht äquivalente Mengen von Na-Arsanilat, o-Chloracetylaminobenzamid (l. c.) und NaJ in 50%ig. A. 2 Stdn. Aus verd. alkal. Lsg. mit Eg. schwach gelbe, radial angeordnete M. empfindlicher mikr. Nadeln, F. 170° (bei 165° tritt Sinterung ein). Swl. in k. W., A. und 50%ig. A., ll. in der Wärme, l. in k. CH_3OH. — *Na-Salz*, $C_{15}H_{15}O_5N_3AsNa \cdot 4,5H_2O$. Aus 85%ig. A. Kugeln kleiner Krystalle, die schwach gelb gefärbt sind, ll. in W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminobenzamid*, $C_{15}H_{16}O_5N_3As \cdot 2H_2O$. B. durch Kochen in üblicher Weise aus m-Chloracetylaminobenzamid (l. c.) für mehrere Stdn. Durch Ausfällen der alkalischen Lsg. mit Eg. unregelmäßige, mikr. Plättchen. Aus h. 50%ig. A., Rosetten mikr. Spieße, unl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A. Die Verb. zersetzt sich bis 280° nicht vollständig. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminobenzoylharnstoff*, $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CONH CONH_2$-(m). Durch 4-stdg. Kochen aus m-Chloracetylaminobenzoylharnstoff (Journ. Chem. Soc. London **39**. 2430; C. **1918**. I. 433). Aus dem Na-Salz Scheiben und Federn mikr. Nadeln. Zers.-Punkt ca. 280°, unl. in h. W. oder 50%ig. A. — *Na-Salz*, $C_{16}H_{16}O_6N_4AsNa \cdot 8H_2O$. Aus wenig W. mit A. ausfällbar als dicke, farblose M. empfindlicher mikr. Haare. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobenzamid*, $C_{15}H_{16}O_5N_3As$. B. aus p Chloracetylaminobenzamid (l. c.). Das Na-Salz gibt mit Eg. Klümpchen mikroskopischer Nadeln, die bis 280° nicht schmelzen. — *Na-Salz*, $C_{15}H_{15}O_5N_3AsNa \cdot 4,5H_2O$. Aus h. W., in welchem es ll. ist, Rosetten dünner, mikr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-5-aminosalicylamid*, $C_{15}H_{16}O_6N_3As \cdot H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_3(OH)CONH_2$ (p,m). B. aus 42 g 5-Chloracetylaminosalicylamid (l. c.) durch 2-stdg. Kochen nach der NaJ-Methode. Glänzende Schuppen. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich bei 255°, swl. in h. W. und 50%ig. A. Mit $FeCl_3$ resultieren bräunlich purpurne Lsgg. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenylacetamid*, $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONH \cdot C_6H_4CH_2CONH_2$-(m). B. aus 4,6 g m-Chloracetylaminophenylacetanid (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Aus verd. ammoniakalischer Lsg. mit Eg., M. mkr. Nadeln, Zers.-Punkt 275—280°, l. in h. W. und 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenylessigsäure*, $C_{16}H_{17}O_6N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CH_2CO_2 \cdot H$-(p). 15,4 g Arsanilsäure in 70 ccm n. NaOH werden 1 Stde. mit 16 g p-Chloracetylaminophenylessigsäure (l. c.) gekocht. Das erhaltene Öl wird mit 70 ccm n. HCl behandelt, filtriert und mit W. gewaschen. Die entfärbte Lsg. des Na-Salzes

wird gegen Kongorot in der Wärme mit HCl ausgefällt. Aus 85%ig. A. farblose, mkr. Kugeln, F. (unter Zers.) bei 280°, l. in 85%ig. A. und CH_3OH; wl. in h. Eg. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenylacetamid*, $C_{16}H_{18}O_5N_3As$. B. aus p-Chloracetylaminophenylacetamid) (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Durch Ausfällen der h. ammoniakalischen Lsg. mit Eg. resultieren federartiger Gebilde mkr. Haare, swl. in h. W. und 50%ig. A. Die Verb. schmilzt bis 280° nicht und ist gegen Alkalien äußerst empfindlich. — *Na-Salz*, $C_{16}H_{17}O_5N_3AsNa \cdot 2,5H_2O$. Glänzende Plättchen, ll. in W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenylaccetureid*, $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CH_2CONHCONH_2$-(p). B. aus p-Chloracetylaminophenylacetylharnstoff (l. c.) durch 5-stdg. Kochen. Das erhaltene gelatinöse Rk.-Prod. wird mit W. versetzt und filtriert. Zur Lsg. der Arsinsäure wird mit verd. NH_3 in der Maschine geschüttelt. Das mit Tierkohle von den gelatinösen Verunreinigungen getrennte Filtrat ergibt mit Eg. die Arsinsäure. Die heiße Na-Salzlsg. ergibt mit Eg. federartige Gebilde kleiner Haare, die in h. W. und 50%ig. A. fast unl. sind, bis 280° tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*, $C_{17}H_{18}O_6N_4AsNa \cdot 3H_2O$. Mit A. ausfällbare mkr. hexagonale Platten. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-2-aminophenoxyacetamid*, $C_{16}H_{18}O_6N_3As \cdot H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4 \cdot NHCH_2CONHC_6H_4OCH_2CONH_2$-(o). B. aus o-Chloracetylaminophenoxyacetamid (l. c.). Das Rk.-Prod. wird in NH_3 gelöst und ergibt beim Ausfällen in der Wärme mit Eg. eine voluminöse M. mkr. Nadeln, swl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A., woraus kleine, glänzende Nadeln resultieren. Zers.-Punkt der wasserfreien Verb. bei 280°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenoxyessigsäure*, $C_{16}H_{17}O_7N_2As \cdot H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4OCH_2CO_2H$-(m). 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH und 25 g m-Chloracetylaminophenoxyessigsäure (l. c.) werden 1 Stde. gekocht. Man setzt zu dem Rk.-Prod. überschüssige HCl. Aus verd. h. alkal. Lsg. mit HCl (Indicator: Kongorot) radial angeordnete M. von Mikrokrystallen, l. in h. W. und 50%ig. A. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich bei 250—260°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenoxyessigsäure*, $C_{16}H_{17}O_7N_2As$. B. in analoger Weise aus p-Chloracetylaminophenoxyessigsäure (l. c.). Aus h. alkal. Lsg. mit HCl in Form kleiner Kugeln ausfällbar. Die h. Lsg. des Na Salzes ergibt mit Eg. flache, mkr. Nadeln und Plättchen, unl. in h. A., CH_3OH und W., l. in h. 50%ig. A. Bis 285° tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*, $C_{16}H_{15}O_7N_2AsNa_2 \cdot 3H_2O$. Glänzende mkr. Blättchen. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenoxyacetamid*, $C_{16}H_{18}O_6N_3As$. B. aus 16 g p-Chloracetylaminophenoxyacetamid (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Aus h. verd. Salzlsgg. mit Eg. in Form von Scheiben oder Federn kleiner, flacher Nadeln, die bei 280° nicht schmelzen, swl. in h. W. oder 50%ig. A. — *Na-Salz*, $C_{16}H_{17}O_6N_3AsNa \cdot 5H_2O$. Die Amidogruppe ist gegen Alkali ziemlich empfindlich, man muß daher zur Herst. Na_2CO_3 verwenden. Aus W. lange, flache mkr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenoxyacetylharnstoff*, $C_{17}H_{19}O_7N_4As \cdot 0,5H_2O$= p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4OCH_2CONHCONH_2$-(p). B. durch 4-stdg. Kochen aus 5,8 g p-Chloracetylaminophenoxyacetylharnstoff. Aus der Lsg. mit Na_2CO_3 mit Na-Acetat aussalzbar. Das Na-Salz ergibt in der Wärme mit Eg. Rosetten mkr. Nadeln, swl. in h. W. und 50%ig. A., Zers.-Punkt ca. 290°. — *Na-Salz*, $C_{17}H_{18}O_7 \cdot N_4AsNa \cdot 4H_2O$. Aggregate mkr. Nadeln.

N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-methyl-4-aminophenoxyessigsäure, $C_{17}H_{19}O_7N_2As$ =p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_3(CH_3)OCH_2CO_2H$-(o,p). 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH u. 5,2 g 3-Methyl-4-chloracetylaminophenoxyessigsäure (l. c.) werden 1 Stde. gekocht. Die alkal. Lsg. wird mit HCl ausgefällt. Aus wenig 50%ig. A. sehr schwer umkrystallisierbar. Verd. Lsgg. des Na-Salzes ergeben mit Eg. warzenförmige Aggregate mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt bei 270°. L. in CH_3OH, h. W., ll. in CH_3OH und A. — *Na-Salz*, $C_{17}H_{18}O_7N_2AsNa_2$. Durch Ausfällen mit A. gut ausgebildete Nadeln. Ll. in W. (Der Krystallwassergehalt ist nicht bestimmt.) —

N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminobenzolsulfamid, $C_{14}H_{16}O_6N_3SAs$ = p-$H_2O_3As\cdot C_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4SO_2NH_2$-(m). B. durch mehrstdg. Kochen äquivalenter Mengen von Natriumarsanilat, m-Chloracetylaminobenzolsulfamid (l. c.) u. NaJ in 50%ig. A. Die h., ammoniakalische Lsg. gibt mit Eg. flache, glänzende, mkr. Nadeln, die teilweise in Rosetten angeordnet sind. Zersetzungspunkt bei 265°. Swl. in h. W. u. 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobenzolsulfonsäure*, $C_{14}H_{15}O_7N_2SAs\cdot 2H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4SO_3H$-(p). B. durch ½-stdg. Kochen von 16,5 g Arsanilsäure in 75 ccm n. NaOH u. 25 g Natriumchloracetylsulfanilat (l. c.). Die erhaltene Lsg. wird mit HCl (im Überschuß) versetzt. Aus verd., ammoniakalischer Lsg. mit HCl resultieren flache, glänzende Nadeln. L. in k. W., weniger l. in 10%ig. HCl. Ll. in h. W., woraus Aggregate kleiner, flacher Nadeln resultieren. Wl. in A. und unl. in Aceton. Die wasserfreie Verb. schm. (unter Zers.) bei 245—246°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobenzolsulfamid*, $C_{14}H_{16}O_6N_3SAs$. B. aus 21,5 g p-Chloracetylaminobenzolsulfamid (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Die verd., h., ammoniakalische Lsg. ergibt mit Eg. Aggregate dünner, mkr. Blättchen und Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A., bis 280° tritt kein Schmelzen ein. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-amino-6-oxybenzolsulfosäure*, $C_{14}H_{15}O_8N_2SAs\cdot 1,5H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_3(OH)SO_3H$-(m,p). 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH u. 30 g des Natriumsalzes der 4-Chloracetylamino-6-oxybenzolsulfosäure (l. c.) werden ½ Stde. gekocht und nach dem Abkühlen mit 25 ccm konz. HCl versetzt. Aus h. W. mkr. Blättchen. Swl. in h. A., CH_3OH und Eg. In alkal. Lsg. tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. Die wasserfreie Verb. schm. bis 275° nicht. In W. leichter l. als in verd. HCl. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminoacetophenon*, $C_{16}H_{17}O_5N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CO\cdot CH_3$-(p). B. aus 4,3 g p-Chloracetylaminoacetophenon (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Aus h., verd. Salzlsgg. mit Eg. resultieren lange, feine Haare, die bis 280° nicht schm. Fast unl. in h. W., swl. in h., 50%ig. A. In konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l.

Derivate der o-Arsanilsäure. N-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinanilid, $C_{14}H_{15}O_4N_2As\cdot H_2O$ = o-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_5$. B. in analoger Weise wie das p-Derivat aus o-Arsanilsäure und Chloracetanilid. Aus 50%ig. A. radial angeordnete M. kleiner Prismen. F. der wasserfreien Verb. (unter Gasentw.) 160—163°. Sll. in h., 50%ig. A., wl. in der Kälte. Swl. in h. W. und Eg., ll. in h. Eg. u. k. CH_3OH, weniger ll. in A. — *N-(Phenyl-2-arsinsäure)glycyl-2-aminophenol*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As\cdot 0,5H_2O$. 22 g o-Arsanilsäure u. 19 g o-Chloracetylaminophenol werden in 200 ccm 2-n. NaOH ½ Stde. gekocht. Man löst in NH_3 zur Abtrennung des als Nebenprod. gebildeten o-Aminophenoxyessigsäureanhydrids. Die alkal. Lsg. ergibt mit Eg. schöne Ballen glänzender Nadeln. F. der wasserfreien Verb. (unter Zers.) 151 bis 153°. Aus h. W., in welchem es swl. ist, lange, seidige Nadeln. Wl. in k. A. oder CH_3OH, ll. in h., 50%ig. A. Die alkal. Lsg. wird mit diazotierter Sulfanilsäure leicht gekuppelt. — *N-(Phenyl-2-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As\cdot 2H_2O$. 22 g o-Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH u. 19 g m-Chloracetylaminophenol werden ½ Stde. gekocht. Aus der ammoniakalischen Lsg. fallen mit Eg. gummiartige Verunreinigungen aus, durch Ansäuern des h. Filtrats mit HCl (gegen Kongorot) resultieren Bündel rötlicher, mkr. Plättchen. F. 103—105° der wasserfreien Verb. (unter Zers.) bei 180°. Ll. in A., CH_3OH, Eg. und h. W. In alkal. Lsg. tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N-(Phenyl-2-arsinsäure)glycyl-4-aminophenol*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As$. B. durch Einw. äquimolekularer Mengen o-Arsanilsäure und p-Chloracetylaminophenol. Die ammoniakalische Lsg. wird zur Entfernung von Verunreinigungen mit Eg. versetzt u. das Filtrat gegen Kongorot mit HCl angesäuert. Kurze, farblose, mkr. Plättchen. F. (unter Zers.) 208—209°. Swl. in h. W., ll. in h. CH_3OH und 50%ig. A.

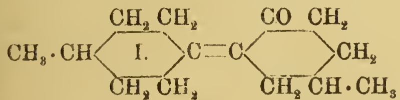
Derivate der m-Arsanilsäure. *N-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinanilid*, $C_{14}H_{15}O_4N_2As$. B. aus m-Arsanilsäure u. Chloracetanilid. Aus 50%ig. A., dann aus Eg. Rosetten kleiner, kremefarbener Prismen, die Eg. enthalten, F. (unter Zers.) 217—218°. Wl. in h. W., leichter l. in h. 50%ig. A. u. Eg., l. in k. 95%ig. A. — *N-(Phenyl-3-arsinsäure)glycyl-2-aminophenol*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As$. B. durch Kochen von 22 g m-Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH und 19 g o-Chloracetylaminophenol. Durch Lösen in NH_3 wird von dem als Nebenprod. gebildeten Anhydrid der o-Aminophenoxyessigsäure getrennt. Nach Abtrennung der mit Eg. ausfällbaren Verunreinigungen wird mit HCl (gegen Kongorot) angesäuert, es resultieren farblose, flache, mikr. Nadeln, F. (unter Zers.) 190—192°. Swl. in k. Wasser, leichter l. in h. W., wl. in 50%ig. und 95%ig. A., leichter l. beim Erwärmen, l. in k. CH_3OH und Eg. Das *Ammoniumsalz* bildet kleine Nadeln. — *N-(Phenyl-3-arsinsäure)-glycyl-3-aminophenol*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As \cdot 1,5H_2O$. B. aus 26,4 g m-Arsanilsäure und 23 g m-Chloracetylaminophenol. Aus 50%ig. A., zur Reinigung wird mit Tierkohle gekocht, schwach purpurfarbenes Pulver kleiner, unregelmäßiger Plättchen und flacher Nadeln. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich zwischen 180 und 190°. In k. CH_3OH leichter l. als in den anderen Lösungsmitteln. In h. A. und Eg. leichter l. als in h. W. Unl. in Aceton, Bzl. und Ä. — *N-(Phenyl-3-arsinsäure)-glycyl-4-aminophenol*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As$. B. aus 22 g m-Arsanilsäure u. 19 g p-Chloracetylaminophenol. Das *Hydrochlorid* bildet kleine Nadeln, durch Lösen in NH_3 und Ansäuern mit HCl (gegen Kongorot) resultiert die Verb. Aus wenig h. W., in welchem es ll. ist, mikr. Plättchen. Die Lösung muß sehr langsam abgekühlt werden. Zersetzungspunkt bei 180°. Wl. in k. W., ll. in h. A., l. in CH_3OH, wl. in h. Aceton. In w. verd. HCl l.

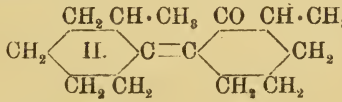
Derivate der substituierten p-Arsanilsäuren. *N-(2-Methylphenyl-4-arsinsäure)-glycyl-3-aminophenol*, $C_{15}H_{17}O_5N_2As$. 30 g des Na-Salzes der o-Methylarsanilsäure (aus o-Toluidin) und 17 g m-Chloracetylaminophenol werden in Rk. gebracht. Aus der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. ausfällbar in Form langer, flacher mikro. Nadeln. Zersetzungspunkt bei 285°. Unl. in h. W., l. in h. 50%ig. Alkohol. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N-(2-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenol*, $C_{15}H_{17}O_5N_2As$. B. in analoger Weise wie die vorstehende Isomere. Aus verd. NH_3 mit Eg. mikroskopische, spindelförmige Nadeln. Zersetzungspunkt bei 232—234°. Swl. in h. W. und etwas löslicher in h. 50%ig. A. — *N-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol*, $C_{15}H_{17}O_5N_2As$. B. in analoger Weise aus 2-Methyl-4-aminophenylarsinsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1588; C. **1919**. I. 619). Aus h. ammoniakalischer Lsg. mit Eg. Aggregate spindelförmiger Mikrokrystalle. Zersetzungspunkt 232—235°. Swl. in h. W. und A., leichter l. in h. 50%ig. A. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N-(2-Carboxyphenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol*, $C_{15}H_{15}O_7N_2As \cdot H_2O$ = o,p-$HO_2C(H_2O_3As)C_6H_3 \cdot NHCH_2CONHC_6H_4OH$-(m). 10 g 3-Carboxy-4-aminophenylarsinsäure (Kahn und Benda, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3862; C. **1908**. II. 301) werden in 80 ccm n. NaOH (ca. 2 Mol.) gelöst und nach Zusatz von 20 ccm 2-n. Eg. und 8 g m-Chloracetylaminophenol 1 Stde. gekocht. Aus alkal. Lsg. mit Eg. dünne, kleine Plättchen. Unl. in h. W. Etwas l. in h. A. und 50%ig. A., l. in h. CH_3OH und Eg. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich bei 204—207°. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1610—44. Sept. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) Steinhorst.

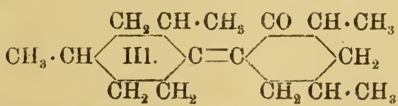
Benno Elsner, *Notiz über Brenzcatechin.* *Brenzcatechin* gibt in k. wss. Lsg. mit überschüssigem Barytwasser einen Nd. der *Verb.* $Ba \cdot C_6H_4O_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$; silbergraue, perlmutterglänzende Blättchen, die in der Lsg. ihre Farbe behalten, aber beim Filtrieren metallgrau, beim Trocknen bald ganz dunkel werden. Bei

100° werden ca. 1 Mol., bei 130° ca. 2 Mol., bei 230° ca. 3 Mol. H_2O abgegeben, der Rest nur unter Zers. Die Fällungsrk. ist wegen der geringen Löslichkeit der Verb. in W. ziemlich empfindlich (100 ccm der bei 20° gesättigten Lsg. enthalten 0,082 g) und läßt sich vielleicht zur Trennung der 3 Dioxybenzole verwenden, da Resorcin und Hydrochinon mit $Ba(OH)_2$ keinen Nd. geben. — Brenzcatechin ist wl. in k. Bzl. (Monatshefte f. Chemie **40**. 361—62. 29/11. [10/7.*] 1919. Brünn, Inst. f. organ., Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie der deutschen Techn. Hochschule.) Höhn.

Marcel Godchot und **Félix Taboury**, *Über einige neue bicyclische Ketone.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 62; C. **1919**. III. 709.) *p-Methylcyclohexyliden-p-methylcyclohexanon* (I.). Fl. von mentholartigem Geruch. $Kp._{50}$ ca. 185°; $D.^{16}$ 0,9659; n_D^{16} = 1,4968. *Oxim.* Feine Nadeln; F. 155°; zll. in verd. A. — *p-Methylcyclohexyl-p-methylcyclohexanon*, $C_7H_{13}\cdot C_7H_{11}O$. Aus der vorhergehenden Verb. durch katalytische Hydrierung mit Platin. Fl. $Kp._{50}$ 170—175°; $D.^{24}$ 0,947; n_D^{24} = 1,4852. *Oxim.* Krystalle; F. 123—124°. — *o-Methylcyclohexyliden-o-methylcyclohexanon* (II.). Fl. von mentholartigem Geruch. $Kp._{40}$ 175°; $D.^{12}$ 0,9926; n_D^{12} = 1,500. *Oxim.* Fl. $Kp._{20}$ 160—165°. *Semicarbazon.* Krystalle. F. 177—178°. — *o-Methylcyclohexyl-o-methylcyclohexanon*, $C_7H_{13}\cdot C_7H_{11}O$. Fl von angenehmem Geruch. $Kp._{35}$ 166—169°; $D.^{12}$ 0,9748; n_D^{12} = 1,4974. *Oxim.* Öl. Ein Semicarbazon konnte, wohl infolge sterischer Hinderung, nicht erhalten werden. — *o-Methylcyclohexyl-o-methylcyclohexanol*, $C_7H_{13}\cdot C_7H_{12}\cdot OH$. Aus einer der beiden vorhergehenden Verbb. durch A. und Natrium. Fl. von mentholartigem Geruch. $Kp._{40}$ 165—168°; $D.^{13}$ 0,973; n_D^{13} = 1,5034. *Allophanat.* Dargestellt nach Béhal (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 945; C. **1919**. III. 488; Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 473). Tafeln aus Bzl. mit Krystallbenzol, das beim Liegen an der Luft rasch abgegeben wird. F. 223°. — *Dimethylcyclohexylidendimethylcyclohexanon* (III.). Aus Dimethylcyclohexanon-1,3,4. Fl. $Kp._{40}$ 184—185°; $D.^{19}$ 0,956; n_D^{19} = 1,493. *Oxim.* Öl. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten







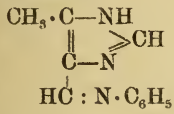
werden. — *Dimethylcyclohexyldimethylcyclohexanol*, $C_8H_{15}\cdot C_8H_{14}\cdot OH$. Aus der vorhergehenden Verb. durch A. und Natrium. Fl. von angenehmem Geruch. $Kp._{40}$ 188—191°; $D.^{16}$ 0,945; n_D^{16} = 1,496. *Allophanat.* Tafeln aus Bzl. mit Krystallbenzol, das an der Luft abgegeben wird. F. 232°. — Bei der Einw. von Calciumhydrid auf *Thujon* entstehen hochpolymerisierte Prodd., die nicht gereinigt werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1168—71. 15/12. 1919.) Richter.

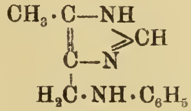
Otto Gerngroß, *Über einige an der Aminogruppe arylierte Derivate des 4(5)-Methyl-5(4)-aminomethylimidazols und die Synthese des [β-p-Oxyphenyläthyl]-[β-4(5)-imidazolyläthyl]-amins.* Durch Reduktion des früher dargestellten *Anils des 4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-formaldehyds* (Formel I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 512; C. **1912**. I. 1120) bildet sich das *[4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]-anilin* (II.), das in Anbetracht der physiologischen Wirksamkeit der Imidazolylalkylamine Interesse bietet. Die Rk. gelingt glatt, wenn man das Anil (I.) in Mengen, die zweckmäßig 0,5 g nicht übersteigen dürfen, in einer H_2-Atmosphäre rasch mit Na in isoamylalkoh. Lsg. reduziert. Denselben Körper erhält Vf. vorteilhafter durch Einw. von Anilin auf das durch A. J. Ewins (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2054;

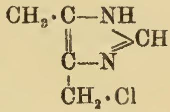
C. **1912**. I. 144) leicht zugänglich gewordene *4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylimidazol* (III.). Die Rk. geht aber nicht glatt von statten. Bei Verwendung molekularer Mengen von Anilin und Chlorid entsteht vorwiegend das *N-{Di-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]}-anilin* (IV.), dessen B. jedoch bei Verwendung von Anilin und Chlorid im molekularen Verhältnis 2 : 1 zurückgedrängt werden kann. Die Trennung der beiden Amine läßt sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aceton fast quantitativ bewirken. Die Konstitution dieser Verb. (IV.) ergibt sich vor allem daraus, daß die Aminogruppe in der Seitenkette (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 50; C. **1920**. I. 219) nicht benzoyliert werden kann, ein Beweis, daß die Aminogruppe erschöpfend substituiert ist. Das Mono [4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-anilin (II.) dagegen ergibt ein Monobenzoylderivat. In den Verbb. II. u. IV. sind die Imidazolringe vollkommen resistent gegen die Einw. von Benzoylchlorid und NaOH. Die BAMBERGERsche Aufspaltung des Ringes (vgl. BAMBERGER u. BERLÉ, LIEBIGS Ann. **273**. 342; C. **93**. I. 777 und Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1913; C. **1913**. II. 512) konnte in keinem Falle beobachtet werden. Bei der Einw. von *β-Phenyläthylamin* auf das *4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylimidazol* ist die Tendenz zur B. des zweifach substituierten Amins noch größer als beim Anilin. Je nach Wahl der Versuchsbedingungen ist die vorwiegende B. des mono- oder disubstituierten Prod. zu regeln. Bei der Einw. von *p-Phenylendiamin* auf *Methylimidazolylmethylchlorid* bildet sich nur das *N-{[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]}-p-phenylendiamin.* — In diesem Zusammenhange führen Vff. die Synthese des *[β-p-Oxyphenyläthyl]-[β-4(5)-imidazolyläthyl]-amins* (V.) durch, in dem die beiden pharmakologisch wertvollen Prinzipien des Secale cornutum, das *β-[4(5)-Imidazolyläthyl]-amin* (Histamin) und das *[β-p-Oxyphenyläthyl]-amin* (Tyramin), gleichsam ineinander substituiert sind. Sie erhalten diese Verb. (V.) durch Einw. von freier *Imidazolyläthylaminbase* auf *β-p-Oxyphenyläthylchlorid* und Reinigung des Kondensationsprod. über das Pikrat und Dichlorhydrat. Das β-p-Oxyphenyläthylchlorid gewinnen Vff. nach F. EHRLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2436; C. **1912**. II. 1356) als farbloses Öl, das entgegen früheren Beobachtungen (vgl. auch J. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1274; C. **1912**. I. 1889) bei der Abkühlung zu einer festen, strahligen Krystallmasse vom F. +8—9° erstarrt.

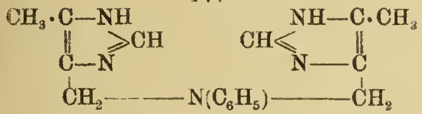
Experimenteller Teil. *[4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]-anilin* (II.). Darst. nach den beiden angegebenen Methoden und Reinigung über das Dichlorhydrat. Glänzende 4- u. 6-seitige Platten aus verd. A., F. 182°. Swl. in sd. W.; unl. in Lg.; l. in etwa 20 Tln. sd. Aceton; ll. in w. Pyridin; zwl. in sd. Ä. Die Lsgg. der Base reagieren stark alkal. gegen Lackmus. Mit Diazobenzolsulfosäure gibt sie in sodaalkal. Lsg. die bekannte blutrote Färbung. Ll. in verd. selbst schwachen Säuren, unl. in wss. Alkalien. *Dichlorhydrat:* viereckige Plättchen aus h. absol. A., die sich bei 175° grün färben, bei 195° sintern und bei 199° zu einer gelben, durchsichtigen, blasigen M. schm. Ll. in W. u. Methylalkohol, fast unl. in Aceton, Essigester und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Bei längerem Stehen an der Luft färbt es sich unter leichter Zers. grün. Die Benzoylierung der freien Base führt zum *N-[4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]-benzanilid*, $CH_3 \cdot C_3H_3N_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot (COC_6H_5) \cdot C_6H_5$. Glänzende, quadratische Platten aus verd. A., F. 203°. Ll. in Methylalkohol, l. in Aceton und w. Chlf.; wl. in Ä.; swl. in W. Den Lösungsmitteln erteilt die Substanz starke alkal. Rk. gegen Lackmus. Ll. in n. HCl, unl. in NaOH. Beim Versetzen mit der etwa 30-fachen Menge 20%ig. HCl gibt sie das *salzsaure Salz*: große, derbe Prismen vom F. 230°. Erst nach längerem Erhitzen mit 20%ig. HCl wird die Benzoylgruppe abgespalten, die also ziemlich fest sitzt — ein Zeichen, daß sie nicht in den Imidazolring, sondern in die Seitenkette eingetreten ist. — *N-{Di-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]}-anilin* (IV.). Darst. aus 1 Mol. salzsaurem [4(5)-Methylimidazolyl-5(4)]-methylchlorid in methyl-

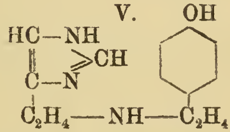
alkoh. Lsg. u. 1 Mol. Anilin (4 Stdn. auf dem Sandbade unter Rückfluß). Nädelchen vom F. 197—198°. L. in etwa 35 Tln. sd. A.; unl. in W., ebenso in Aceton; letztere Eigenschaft ermöglicht eine bequeme Trennung des Di- vom Monosubstitutionsprod. Zll. in Methylalkohol; diese Lsg. reagiert stark alkal. gegen Lackmus; swl. in Essigester, Bzl., Chlf.; unl. in Tetrachlorkohlenstoff, Xylol und Lg. Mit Diazobenzolsulfosäure in sodaalkal. Lsg. gibt sie eine blutrote Färbung. Ll. in Essigsäure; unl. in NaOH. Durch Benzoylchlorid u. NaOH wird die Verbindung nicht verändert.

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

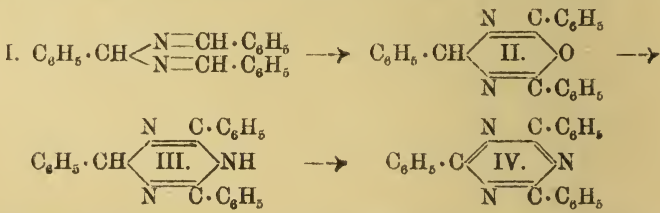
In Gemeinschaft mit **Hans Nast**. *[4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]-[β-phenyläthyl]amin*, $CH_3 \cdot C_3H_2N_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5$. Darst. aus 1 Mol. salzsaurem [4(5)-Methylimidazolyl-5(4)]-methylchlorid und etwas mehr als 3 Mol. β-Phenyläthylamin in methylalkoh. Lsg. — *Dipikrat*: Prismen aus Aceton, die bei 204° sintern u. bei 208° zu einer dunkelbraunen Fl. schmelzen. Lösl. in 60—70 Tln. sd. Acetons; ll. in Oxalsäureäthylester u. Eg.; wl. in h. A., Methylalkohol u. Essigester; unl. in W. und Tetrachlorkohlenstoff. — *Dichlorhydrat*: Glänzende Krystallblätter, etwas hygroskopisch, schm. bei 249° unter Schäumen zu einer dunkelbraunen Fl., ll. in W., 96% A. und Methylalkohol; swl. in absol. A. und Aceton. — *Goldsalz*: glänzende, gelbe Krystallflitter, die bei 212° verschäumen. Swl. in W., ll. in A., sll. in Methylalkohol. — *{Di-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]}-[β-phenyläthyl]amin*, $[CH_3 \cdot C_3H_2N_2 \cdot CH_2]_2N \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5$. Darst. aus 1 Mol. salzsaurem [Methylimidazolyl]-methylchlorid und 2 Mol. Phenyläthylamin in methylalkoh. Lsg. — *Tripikrat*: gelbe, glänzende Krystallflitter aus h. Eg., die bei 160° sintern und bei 174° unter leichtem Schäumen zu einer orangeroten Fl. schmelzen; l. in 10 Tln. sd. Acetons; ll. in k. Pyridin und sd. Oxalsäureester; swl. in A., Methylalkohol, Isoamylacetat, Isoamylalkohol und Essigester; unl. in Chlf., Ä. und Lg. — *Chlorhydrat*, stark hygroskopisch. — *Chloroplatinat:* anfangs ölig, dann hygroskopische zarte Platten, die sich oberhalb 200° schwarz färben und bei 270° noch nicht geschmolzen sind. In sd. W. l. unter teilweiser Zers. Swl. in h. A. und Methylalkohol; unl. in Aceton. — *N-Mono-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-p-phenylendiamin*, $CH_3 \cdot C_3H_2N_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus 1 Mol. Phenylendiamin in methylalkoh. Lsg. — *Trichlorhydrat*: vierseitige, rhombische, hygroskopische Platten, die bei 257° zu einer blasendurchsetzten roten M. schm. Sll. in W., konz. HCl, Methylalkohol und wss. A.; wl. in absol. A. u. Isoamylalkohol; unl. in Essigester und Bzl. — *Dipikrat*: gelbe Krystalle, die aus sd. absol. A. und Eg., in denen es mäßig l. ist, als rote Platten krystallisieren. L. in 60 Tln. h. W.: ll. in Aceton und h. Methylalkohol; swl. in Essigester, unl. in Ä. — *[β-p-Oxyphenyläthyl]-[β-4(5)-imidazolyläthyl]amin* (V.). Die zur Darst. dieser Base benötigte freie Histaminbase wurde durch Zers. der wss. Lsg. des [Imidazolyläthyl]amindichlorhydrats mit Soda und Extraktion des zur völligen Trockne eingedampften Gemisches mit absol. A., in dem das Histamin ll. ist, hergestellt. Darst. der Verb. V. aus Histaminbase und β-p-Oxyphenyläthylchlorid in methylalkoh. Lsg. (10 Stdn. im Einschlußrohr bei 100°). Zunächst B. des *Dipikrats*, orangerote Nadeln, die bei 201½° zu einem roten, blasenerfüllten Öl

schm. L. in 30 Tln. sd. Acetons, in 60 Tln. sd. Methylalkohols in 120 Tln. h. A., zwl. in h. Amylacetat, Amylbenzoat und Isoamylalkohol, leichter in Eg. Mit 5-n HCl bildet es das *Dichlorhydrat*, F. 199—200°. Sll. in W. mit neutraler Rk., sll. in Methylalkohol, fast unl. in Aceton und Essigester. Gibt in konz. Lsgg. mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische, braungrünliche Färbung. Versetzt man seine wss. Lsg. mit einem Überschuß von NH_3, so gewinnt man durch Eindampfen im Vakuum das in W. ll., alkal. reagierende *Monochlorhydrat*. Atlasglänzende, vierseitige Plättchen vom F. 193°. Schwerer l. in A. als das Dichlorhydrat. Beide Chlorhydrate haben einen ausgesprochen bitteren Geschmack. Zur Darst. der *freien Base* versetzt man die etwas freie H_2SO_4 enthaltende wss. Lsg. des Chlorhydrats mit feingepulvertem Silbersulfat, entfernt aus dem Filtrat das Silber und die Schwefelsäure u. dampft die Lsg. im Vakuum ein. Mkr., vierseitige Prismen vom F. 156°. L. in 6 Tln. sd. A.; ll. in Aceton, weniger gut in sd. Essigester; swl. in Ä. Reagiert stark alkal.; ll. in Säuren und Alkalien. Mit Diazobenzolsulfosäure in alkal. Lsg. gibt sie ebenso wie das salzsaure Salz eine blutrote Färbung, mit Millonschem Reagens die bekannte Rotfärbung. Durch Lösen der freien Base in der auf 1 Mol. berechneten Menge HCl entsteht das Monochlorhydrat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2304—18. 13/12. [3/11.] 1919. Berlin, Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Wege.

J. Bougault und **P. Robin**, *Über die Oxydation der Hydramide.* Bei der Oxydation von *Hydrobenzamid* (I.) mit Jod und Soda in wss.-benzolischer Lsg. entsteht in 30—40%ig. Ausbeute *Triphenylcyanidin* (IV.). Die Rk. verläuft vermutlich über die Zwischenstufen II. und III. — *Hydrocinnamid* gibt bei analoger Behandlung nur amorphes Harz; dieser Verb. dürfte daher, wie schon Delépine (Thèse de doctorat ès sciences, Paris 1898) annahm, nicht die Konst. eines Hydramids zukommen. Bei der Hydrolyse des Triphenylcyanidins mit HCl in essigsaurer Lsg. bei 120° wurde neben Benzoesäure und NH_3 *Benzamidin* erhalten; die Mengenverhältnisse entsprechen ungefähr der Gleichung:

$$(C_6H_5CN)_3 = C_6H_5\cdot CO_2H + NH_3 + C_6H_5\cdot C(NH)NH_2.$$

Analoge Resultate geben *Trimethoxyphenylcyanidin*, $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN)_3$, und *Trimethylendioxyphenylcyanidin*, $(CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CN)_3$, die aus *Hydroanisamid*, bezw.



Hydropiperonylamid erhalten wurden. So entsteht bei der Hydrolyse von Trimethoxyphenylcyanidin Anissäure, *Anisamidin*, NH_3, etwas p-Oxybenzoesäure und vermutlich auch etwas p-Oxybenzamidin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 978—80. 24/11. 1919.) Richter.

E. Léger, *Beitrag zur Kenntnis des Cinchonidins.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1919**. III. 677.) Nachzutragen ist folgendes. *β-Cinchonidin*, $C_{19}H_{22}ON_2$. Wurde aus dem Basengemisch als wl. basisches Tartrat isoliert. Die Base bildet Nadeln oder rhombenförmige Blättchen aus 90%ig. A. F. 240—241° (korr.) unter Zers. $[\alpha]_D^{25} = -181,5°$ (in 3 Äquivalenten HCl; 0,1985 g in 15 ccm); $[\alpha]_D = -126,6°$ (in abs. A.; p = 0,50). Basisches Oxalat. Ll. in W. und A. Basisches Tartrat, $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6$. Nadeln. Wl. in W. und verd. A. Das β-Cinchonidin von Neumann (Monatshefte f. Chemie **13**. 651;

C. **92**. II. 830) unterscheidet sich von der beschriebenen Base durch das Drehungsvermögen u. die Schwerlöslichkeit des Oxalats. — *Acetyl-β-cinchonidin*, $C_{21}H_{24}O_2N_2$. Aus der Base u. Acetanhydrid. Amorph. — *Apocinchonidin*, $C_{19}H_{22}ON_2$. Schweres Krystallpulver aus mkr. Blättchen aus CH_3OH oder A. F. 254,7—256,7° (korr.) unter Zers. Wl. in k. A. $[\alpha]_D^{24} = -166,6°$ (in 3 Äquivalenten HCl; 0,1203 g in 15 ccm); $[\alpha]_D^{21} = -134,4°$ (in abs. A.; 0,1469 g in 15 ccm); $[\alpha]_D^{22} = -139,3°$ (in 2 Vol. Chlf. + 1 Vol. A.; 0,3017 g in 15 ccm). Basisches Hydrojodid. Enthält 29,3% HJ. Nadeln. Wl. in verd. A., swl. in W. und A. in der Kälte. — *Acetylapocinchonidin*, $C_{21}H_{24}O_2N_2$. Amorph. Ll. in A. und Ä., unl. in W. — *Oxydihydrocinchonidin*, $C_{19}H_{24}O_2N_2$. Die meisten Salze sind ll. in W. u. krystallisieren nicht. $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln. Wl. in k. 95%ig. A. Basisches Oxalat, $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. Swl. in W. und A. — *Diacetyloxydihydrocinchonidin*, $C_{23}H_{28}O_4N_2$. Aus der Base u. Acetanhydrid bei 80°. Amorph. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 571—79. Okt. [11/7.] 1919.) RICHTER.

Edgar T. Wherry und **Elias Yanovsky**, *Die Krystallographie des Morphins und einiger seiner Abkömmlinge.* (*Auszug.*) Morphinmonohydrat, Kodeinmonohydrat u. anhydrisch (Morphinmethylester), Morphinäthylestermonohydrat u. Heroin (Diacetylmorphin), anhydrisch, krystallisieren im rhombischen System; bei Berechnung der Achsen wurden bestimmte Beziehungen zwischen diesen gefunden, die es ermöglichen, die Richtung im Krystall, in der Eintritt der CH_2-Gruppe, des Krystallwassers u. der Acetylgruppe stattgefunden hat, zu erkennen. (Journ. Washington Acad. of Sciences **9**. Nr. 16; Journ. Franklin Inst. **188**. 565—66. Okt. 1919.) RÜHLE.

Ernst Späth, *Die Identität des Aribins mit dem Harman.* Das aus der Rinde der brasilianischen Arariba rubra Mart. (Sickingia rubra SCHUMANN) erhältliche *Aribin* (RIETH, LIEBIGS Ann. **120**. 247) erwies sich als identisch mit dem *Harman*, $C_{12}H_{10}N_2$ (O. FISCHER, Festschrift zum 80. Geburtstag des Prinzregenten LUITPOLD; C. **1901**. I. 957); die RIETHsche Formel $C_{23}H_{20}N_4$ ist zu streichen. — Aus dem Hydrochlorid mit Na_2CO_3 freigemachtes und aus Benzol krystallisiertes Aribin hat F. 237—238° (FF. in evakuierten Röhrchen bestimmt), Harman nach einmaliger fraktionierter Sublimation F. 235—236°; Gemisch F. 236—237°. Die Base krystallisiert in wahrscheinlich monoklinen (LEITMEIER) Pyramiden u. Säulen. — *Chloroaurat*, orangegelbe Krystalle, bräunt sich im Vakuum bei 207°, schm. bei 211—213° unter Schwärzung u. Aufschäumen. — *Chloroplatinat*, strohgelbe Nädelchen, bräunt sich im Vakuum schwach bei 255—260°, bei 280° braun, ohne zu schm. — *Pikrat*, gelb, krystallinisch, im Vakuum bei 215° lichtbraun, bei ca. 240° dunkelbraun, bei 250—255° schwarz. (Monatshefte f. Chemie **40**. 351—59. 29/11. [10/7.*] 1919. Wien I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

P. Karrer, **C. Nägeli** und **H. Weidmann**, *Glucoside IV. Mitteilungen über die Glucoside der Mandelsäuren, Milchsäure und Salicylsäure. Eine neue chemische Spaltung der Mandelsäure.* (III. Mitt. vgl. Helv. chim. Acta **2**. 242; C. **1919**. III. 492). Als Vff. nach der früher gegebenen Vorschrift Acetobromglucose auf l-mandelsaures Ag einwirken ließen, beobachteten sie neben dem l-Mandelsäuretetraacetylglucoseester und der Tetraacetylglucosido-l-mandelsäure noch reichliche B. der Verb. I. Diese kann sich aus den beiden zuerst genannten Verbb. durch Eintritt eines zweiten Zuckerrestes bilden. Aus d-mandelsaurem Ag bildet sich merkwürdigerweise ein entsprechender Tetraacetylglucosido-d-mandelsäuretetraacetylglucoseester nicht. Aus dem Ag-Salz der inaktiven Mandelsäure erhielten schließlich Vff. einen Tetraacetylglucosidomandelsäuretetraacetylglucoseester, der mit dem aus l-mandelsaurem Ag identisch war. Da sich die Zuckerreste aus diesem Körper leicht abspalten lassen, so ist damit eine rein chemische Spaltung der Mandelsäure durchgeführt. Gegenüber der Spaltungsmethode von MARCKWALD und MC KENZIE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 469; C. **1901**. I. 666) besitzt die Methode den Vorzug,

daß der Tetraacetylglucosidomandelsäuretetraacetylglucoseester in optisch reiner Form entsteht. Die Tatsache, daß die l-Mandelsäure zwei, die d-Mandelsäure nur einen Zuckerrest aufnehmen kann, läßt sich wie folgt erklären. Bei einer der beiden Mandelsäuren kann das Hydroxyl der COOH-Gruppe zum alkoh. OH benachbart liegen (II.), beim anderen räumlich entfernt (III.). Es ist einleuchtend, daß in III. die beiden Tetraacetylgluconsreste räumlich besser Platz haben als in II. Der l-Mandelsäure ist deshalb die Konfiguration III., der d-Mandelsäure die Konfiguration II. zuzuschreiben. Diese Hypothese setzt voraus, daß das Hydroxyl und der doppelt gebundene O der COOH-Gruppe räumlich fixiert sein können. Damit ergeben sich 4 Konfigurationsformen für die Mandelsäuren (II., III., IV., V.). Je zwei dieser Stereoisomeren stehen vielleicht für gewöhnlich im Gleichgewicht. — Vf. erhielt seinerzeit (KARRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 833; C. **1917**. II. 381) durch Einw. von Acetobromglucose auf salicylsaures Ag Salicylsäuretetraacetylglucoseester u. Tetraacetylglucosidosalicylsäure. Durch Barytwasser konnte letztere in reine d-Glucosidosalicylsäure verwandelt werden; sie ist die Carbonsäure des Salicins und Helicins, sie ist deshalb als *Salicinsäure* zu bezeichnen.

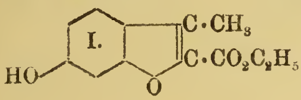
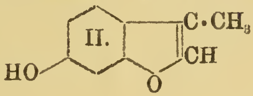
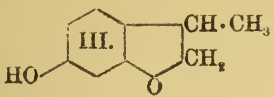
$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH{-}COOC_6H_7O_5(COCH_3)_4 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OC_6H_7O_5(COCH_3)_4 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ O{=}C{-}OH \end{array}$$

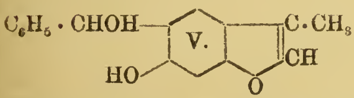
$$\text{III.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ HO{-}C{-}H \\ | \\ O{=}C{-}OH \end{array} \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ HO{-}C{-}H \\ | \\ HO{-}C{=}O \end{array} \qquad \text{V.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ HO{-}C{=}O \end{array}$$

Versuchsteil. *β-d-Glucosido-l-mandelsäure* (*Prunasinsäure*) u. *β-d-Glucosido-d-mandelsäure* (*Sambunigrinsäure*). Zur Darst. wird ergänzend folgendes mitgeteilt (vgl. l. c.): Man verseift die entsprechenden Tetraacetylverbb. durch 24-stdg. Einw. von k. gesättigter Barytlsg., fällt das Ba mit H_2SO_4 und engt das Filtrat bei 40° im Vakuum ein. Nadeln aus A. (mit 1 Mol. A.); ll. in W., A., Pyridin; swl. in Ä., Essigester, Lg. — *β-d-Glucosido-d,l-milchsäure*, $C_9H_{16}O_8$, B. durch Verseifung des β-tetraacetyl-d-glucosido-d,l-milchsauren Ammoniums mit Barytwasser wie oben; weißes Pulver (durch Verdampfen der alkoh. Lsg. und Auskochen mit Ä.): hygroskopisch; ll. in W. u. A. — *β-Tetraacetyl-d-glucosido-l-mandelsäuretetraacetylglucoseester*, $C_{36}H_{44}O_{21}$ = I., B. ca. 25 g l-mandelsaures oder d,l-mandelsaures Ag und 44 g Acetobromglucose werden mit 250 g Toluol 1½ Min. verkocht. Das Filtrat wird abgekühlt (in Toluol verbleibt die Tetraacetylglucosido-l-mandelsäure). Krystalle aus Essigester; F. 235°; ll. in Chlf. und k. Essigester; swl. in A., Ä., k. Essigester; $[\alpha]_D^{11}$ (in Chlf.) = −74,96°. Die Ausbeute aus d,l-mandelsaurem Ag war nur halb so groß wie aus l-mandelsaurem Ag. Geht durch mehrstdg. Erwärmen mit HCl in reine l-Mandelsäure über. — *β-d-Glucosidosalicylsäure*, $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)COOH\cdot 1H_2O$, B. durch Stehenlassen von Tetraacetyl-d-glucosidosalicylsäure mit k. gesättigter Barytlsg., Krystalle; F. 142° unter Zers.; sll. in W. und h. A., schwerer l. in k. A., unl. in Ä. u. Essigester. — *β-Tetraacetyl-d-glucosidosalicylsäure* $[\alpha]_D$ (in Essigester) = −27,90°; $[\alpha]_D^{16}$ = −28,47°. — *Salicylsäuretetraacetyl-d-glucoseester*, $[\alpha]_D^{16}$ (in Chlf.) = −39,50°; $[\alpha]_D^{18}$ = −39,66°. — *d-Mandelsäure-β-tetraacetylglucoseester*, $[\alpha]_D^{20}$ = +7,66°. (Helv. chim. Acta **2**. 425—36. 1/10. [6/6.] 1919. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

P. Karrer und **Fr. Widmer**, *Synthesen in der Catechingruppe*. Bisher gelang es, nur Methyläther von catechinähnlichen Verbb. herzustellen, es fehlte der Weg zur Herst. von Catechinen mit freien Hydroxylen. Es gelang, hierfür eine einfache Methode aufzudecken. — *m-Oxymethylcumarilsäureäthylester* = I., erhalten durch Versetzen von 1 Mol. Na in A. mit 1 Mol. Resorcin u. 1 Mol. Chloracetessigester

u. Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur neutralen Rk.; weiße Nadeln aus Bzl.; F. 178°. — *5-Oxy-2-methylcumaron-1-carbonsäure*, erhalten durch Kochen von Oxymethylcumaronsäureester mit 2-n. NaOH und Fällen der Säure mit HCl; Nadeln aus h. W. (zll.); F. 226° unter CO_2-Entw. — *2-Methyl-5-oxycumaron* = II., besser als nach Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 2927) wird die Verb. durch vorsichtiges Erwärmen der 2-Methyl-5-oxycumaroncarbonsäure auf 180—190° hergestellt, wobei das Cumaron in weißen Nadeln sublimiert; F. 103°; die alkal. Lsg. zeigt blaue Fluorescenz; wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ braunrot gefärbt, auf Zusatz von W. blau. Verd. H_2SO_4 verharzt das Cumaron zu Polymerisationsprodd. — *2-Methyl-5-oxycumaran* = III., erhalten durch Reduktion von 2-Methyl-5-oxycumaron mit Na u. A.; weiße Nadeln (durch Sublimation bei 120°); F. 96°; wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ nur schwach gefärbt, beim Verdünnen schwache Gelbfärbung. Bleibt längere Zeit unverändert. — *2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumaron* (*2-Methyldepsenon*),




$C_{16}H_{12}O_3$ = IV. B. In das Gemisch von 5-Oxy-2-methylcumaron in Ä. mit $ZnCl_2$ und Benzonitril wird trockener HCl eingeleitet. Das gebildete *salzsaure Ketimid* (grüne Krystalle, F. 77°) wird mit W. verkocht. Das gebildete Keton liefert gelbe Krystälichen aus Lg.; F. 158°; l. in wss. Alkalien mit gelber Farbe, daraus durch Säuren wieder fällbar. — *Na-Salz*, gelbe Nadeln. Konz. H_2SO_4 färbt das Keton orangerot. — *Methyläther des 2-Methyldepsenons*, $C_{17}H_{14}O_3$, aus dem Keton IV. mit alkal. Dimethylsulfat; gelbliche Krystalle aus Lg.; unl. in NaOH; etwas l. in h. W.; wird durch konz. H_2SO_4 orange gefärbt, die Säure gelb. — *2-Methyl-5-oxydepsenol*, $C_{16}H_{14}O_3$ = V., erhalten durch Erwärmen von 2-Methyl-5-oxydepsenon in 5%ig. NaOH mit Zinkstaub auf 60°; schwach rosa Krystalle (aus Ä. mit Lg.), F. 141°; wird beim Erhitzen tiefrot; färbt sich durch konz. H_2SO_4 orange, durch $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. grün. — *2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumaran*, $C_{16}H_{14}O_3$, erhalten durch Einleiten von HCl in das Gemisch von 2-Methyl-5-oxycumaran in Ä. mit Benzonitril und etwas $ZnCl_2$ und Verkochen des abgeschiedenen salzsauren Ketimids mit W. Das *2-Methyl-5-oxydepsanon* bildet gelbe Nadeln aus Lg.; F. 159°; l. in Alkalien, durch Säuren wieder fällbar; l. in Ä., A., Bzl., Lg. Wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt, H_2SO_4 färbt orangerot. — *2-Methyl-5-oxydepsanol*, $C_{16}H_{16}O_3$ = VI., erhalten durch Erwärmen von Methyloxydepsanon mit wss. KOH und Zinkstaub auf 60°; rötliche Krystalle (aus Ä. mit Lg.); sehr hitze- und säureempfindlich; F. 152°; H_2SO_4 färbt orange, $FeCl_3$ grün. (Helv. chim. Acta **2**. 454—65. 1/10. [22/6.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich.) Schönfeld.

Richard C. Tolman und **Russell S. Bracewell**, *Der molekulare Mechanismus des kolloidalen Zustandes. II. Die Quellung des Fibrins in Alkalien.* (I. vgl. Tolman und Stearn, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 264; C. **1918**. I. 744.) Das Verhalten des Fibrins in Lsgg. starker Alkalien und von NH_3 für sich und bei Zusatz von Neutralsalzen ist ähnlich demjenigen in Lsgg. starker Säuren (l. c.) und kann durch die früher aufgestellte Theorie erklärt werden. Auch aus Lsg.

von Nichtelektrolyten (Rohrzucker) wird W. adsorbiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1503—10. Okt. [25/7.] 1919. Chicago [Ill.], Univ. of Illinois, Chem. Lab.) Spiegel.

Russell S. Bracewell, *Der molekulare Mechanismus des kolloidalen Zustandes III. Die chemische Natur der Adsorption von Säuren und Alkalien durch die Eiweißmolekel.* (II. vgl. Tolman und Bracewell, Journ. Americ. Chem. Soc. **41** 1503; vorsteh. Ref.) In den Verss., über die in den ersten beiden Mitteilungen berichtet wurde, ist wenigstens bei Anwendung starker Säuren und Alkalien eine ziemlich deutliche Maximalzahl der Äquivalente von Säure oder Base zutage getreten, die von *Fibrin* adsorbiert werden, eine Zahl, die selbst bei starker Erhöhung der Konz. in der Lsg. nicht merklich wächst. Hieraus kann eine weitere Unterstützung der Annahme abgeleitet werden, daß der Adsorptionsvorgang auf chemischen Faktoren beruht. Bzgl. der Menge Säure, die „neutralisiert" wird, geht aus Verss. mit *Fibrin*, *Gelatine*, *Casein*, *Gliadin* und *Edestin*, weniger deutlich aus solchen mit *Serumglobulin*, *Excelsin*, *Amandin* und *Legumin* hervor, daß sie im Verhältnis zu den freien Aminogruppen steht. Bzgl. der Adsorption von Basen hat sich ein entsprechendes Verhältnis zur Anzahl der Dicarbonsäuren nicht sicher feststellen lassen. Auch ein Verhältnis zu der Zahl von Peptidbindungen, an denen Keto-Enolumlagerung stattfinden kann, ließ sich nicht dartun. Im allgemeinen scheinen die Eiweißkörper, die eine große Affinität für die Alkalien haben, reich an einfachen Aminosäuren mit unverzweigter Kette zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41** 1511—15. Okt. [1/8.] 1919. Chicago [Ill.], Univ. of Illinois, Chem. Lab.) Spiegel.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Ernst Zerner, *Über den Chemismus der alkoholischen Gärung.* Vf. berichtet über das Ergebnis ausgedehnter Laboratoriumsverss., die im Auftrage der österreichischen Heeresverwaltung während des Krieges von ihm, sowie von **J. Pollak**, **V. Stein** und **G. Weissweiller** bzgl. des Verf. zur Gewinnung von Glycerin nach Connstein und Lüdecke (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1385; C. **1919**. IV. 461) ausgeführt wurden und gegenüber den inzwischen von Neuberg und Reinfurth (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1677; C. **1919**. III. 799) veröffentlichten Ergebnissen einige Abweichungen ergaben. *Acetaldehyd* wird bei Glyceringärung in Form seiner Disulfitverb. fixiert. Er und *Glycerin* entstehen bei dieser Gärung in äquivalenten Mengen; außerdem bilden sich A. und CO_2, sonst kein Prod. in nennenswerter Menge. Erhöhung des Sulfitzusatzes bei der Gärung steigert die Ausbeute an den beiden ersten, doch konnten nicht über 38% Glycerin erhalten werden. Statt Sulfit läßt sich auch *Natriumhydrosulfit* in Ggw. von Alkali verwenden, da es gleichfalls Aldehyd fixiert. Auch in Ggw. von Alkalien allein (Dicarbonat) erhält man eine vermehrte Ausbeute an Glycerin, aber nicht die korrespondierende Menge Aldehyd. Die vermutete B. von Aldol konnte nicht nachgewiesen werden; inzwischen ist die Umlagerung in A. und Essigsäure durch Neuberg und Hirsch (Biochem. Ztschr. **96**. 175; C. **1919**. III. 683) nachgewiesen worden.

Dafür, daß es nicht gelingt, durch entsprechend hohe Sulfitmengen den gesamten Zucker in Glycerin und Aldehyd umzuwandeln, führt Neuberg die Dissoziation der Aldehyd-Disulfitverb als Grund an; dem widerspricht aber die Tatsache, daß man bei mäßigen Sulfitzusätzen annähernd die dem Sulfit äquivalente Glycerinmenge erhält, bei extrem hohen (bis 200% des Zuckers) nur etwa $^2/_3$ der Theorie. Vf. sieht die Ursache darin, daß die Rk. zwischen Sulfit und Aldehyd nicht momentan eintritt, so daß eine Konkurrenzaktion zwischen dem Sulfit und dem die Weiterverarbeitung zu A. und CO_2 bewirkenden Enzymkomplex zustandekommen kann.

Die *Disulfitverb. der Brenztraubensäure* und *Glycerinsäure* in Ggw. von Sulfit bewiesen sich im Gegensatze zu der Ansicht von Neuberg als gärungsunfähig. Die Neubergschen Befunde erklären sich dadurch, daß dieser ungenügende Mengen Sulfit oder Calciumsulfit benutzte, so daß noch ungebundene Brenztraubensäure zur Verfügung blieb. Es folgt daraus, daß weder Brenztraubensäure, noch Glycerinsäure die Vorstufe des Acetaldehyds in der Gärung bilden können. Daß es aber eine Säure sein muß, geht aus dem Verhalten bei Gärungen in Ggw. größerer Mengen *Natriumthiosulfat* hervor. Es scheidet sich hier nach kurzer Zeit Schwefel ab, entwickelt sich H_2S, und bleibt die Gärung nach einiger Zeit stehen (wohl infolge B. von organischen, für die Hefe giftigen Schwefelverbb.). Auf den bis dahin verschwundenen Zucker erhält man eine sehr erhebliche Menge Glycerin. Setzt man außer Thiosulfat noch Natriumsulfit oder -carbonat zu, so geht die Gärung zu Ende mit gleichem Ergebnis, als ob gar kein Thiosulfat vorhanden wäre, auch ohne daß H_2S gebildet wird. — Zwei im Anhang mitgeteilte Unterss. bei normaler Vergärung von Rohrzucker und von Melasse lassen erkennen, daß auch hier, wie nach Neuberg und Hirsch (l. c.) bei Gärung mit $NaHCO_3$ ein Maximum an Aldehyd aufzutreten scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 325—34. 14/2. 1920. [30/12. 1919.].) Spiegel.

Erich Reinau, *Kohlensäure und Pflanzen.* Es wird der Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Luft an CO_2 u. dem Pflanzenwachstum erörtert (vgl. Vf., Chem.-Ztg. **43**. 449; C. **1919**. III. 1016). (Dtsch. Zuckerind. **44**. 586—87. 5/12. 1919.) Rühle.

Otto Schubert, *Über Koloniebildung der Bakterien.* Die B. von Kolonien aus einer Zelle, u. Mk. beobachtet, wird für *Bac. subtilis* im Vergleich mit *Typhus-* und *Proteusbacillen* und für *Staphylokokken* beschrieben und erörtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 1—12. 10/1. Prag, Hygien. Inst. d. dtsch. Univ.) Sp.

Hermann Dold und **Chen Yü hsiang**, *Über die Lebensdauer einiger pathogener Bakterien (Typhusbacillen, Paratyphusbacillen, Dysenteriebacillen, Choleravibrionen, Diphtheriebacillen) auf Papiergeld.* Aus den beschriebenen Verss. geht hervor, daß die untersuchten pathogenen Bakterien sich sämtlich auf dem Papiergeld mindestens so lange lebensfähig erhalten, daß eine Keimverschleppung durch Papiergeld in den Bereich der Möglichkeit gerückt ist. Andererseits wird vor einer Überschätzung der Gefahr der Keimübertragung durch Gebrauchsgegenstände wie Geld und ähnlichem gewarnt. (Arch. f. Hyg. **89**. 63—70. [7/9. 1919.] Shanghai, Inst. f. Hygiene u. Bakteriol. d. Deutsch. Medizinschule f. Chinesen.) Borinski.

Erich Putter, *Untersuchungen über das capillare Steigvermögen der Bakterien in Filtrierpapier.* Vf. hat nach dem von Friedberger angegebenen Verf. die capillare Steigfähigkeit einer großen Zahl von Bakterien untersucht und kommt zu folgenden Ergebnissen: Die Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Bakterien ist nur bei sehr großen Schwankungen von Einfluß auf die Steighöhe. Allein maßgebend für die Steighöhe ist das Adsorptionsverhalten, nicht dagegen die Beweglichkeit der Bakterien und ihr spezifisches Gewicht. Die Adsorption ihrerseits ist abhängig vom Gramverhalten der Bakterien, und zwar werden die Grampositiven im allgemeinen stärker adsorbiert, steigen also weniger hoch als die Gramnegativen. Die Adsorption scheint eine mechanische, nicht eine elektrochemische zu sein. Sie geht sehr rasch vor sich, so daß der Endzustand schon nach 5 Min. ein definitiver ist. Die Steigzeit ist demnach von untergeordneter Bedeutung, wichtig dagegen ist die Eintauchzeit für das Versuchsergebnis. Die Steighöhe ist um so konstanter, je enger der betreffende Bakterienstamm in seinem morphologischen u. biologischen Verhalten umgrenzt ist. Je größer die Variationsbreite, desto größer auch die Differenz im Steigverhalten. Die verschiedenen Filtrierpapiere verhalten sich nur

graduell verschieden. Ein prinzipieller Unterschied besteht nicht. (Arch. f. Hyg **89**. 71—100. Greifswald, Hygiene-Inst. d. Univ.) BORINSKI.

R. Klinger, *Über die Ursache des verschiedenen Steigvermögens der Bakterien im Filtrierpapier.* Das von FRIEDBERGER beobachtete verschieden große Steigvermögen der Bakterien hat seine Ursache nicht in der verschiedenen elektrischen Ladung, Permeabilität usw., sondern beruht auf der verschiedenen Benetzbarkeit der Oberfläche. Die Bakterien steigen in dem Filtrierpapierstreifen um so höher, je besser ihre Oberfläche mit wasserl. Stoffen versehen und dadurch dem W. eingegliedert ist. (Münch. med. Wchschr. **67**. 74. 16/1. Zürich.) BORINSKI.

Georg Dichtl, *Über die Bestimmung der Keimzahl in Bakterienreinkulturen.* Das angegebene Verf. beruht auf dem Prinzip der TROMMSDORFFschen Leukocytenbest. in der Milch. Vf. versucht, aus der Menge des Zentrifugats auf die Keimzahl einer Bakterienaufschwemmung zu schließen. Die Verss. erstreckten sich auf Mikrococcus pyogenes und Bacterium typhi murium. Die Herst. der Bakteriensuspensionen erfolgte so, daß die auf Agarplatten gewachsenen Vegetationsmassen mittels physiologischer Kochsalzlsg. unter Zuhilfenahme eines sterilen Glasspatels sorgfältig aufgeschwemmt wurden; die Aufschwemmungen wurden, um etwaige Bakterienklümpchen zurückzuhalten, durch sterile Watte filtriert. Die Aufschwemmungen waren dicht. Von einer Aufschwemmung wurden einerseits 0,01 ccm im TROMMSDORFF- oder ROSENTHALschen Röhrchen zentrifugiert andererseits 0,1 ccm unter entsprechender Verdünnung zu Agarzählplatten verarbeitet. Der Wassergehalt des Agarnährbodens besaß keinen nachweisbaren Einfluß auf die Zahl der lebenden Keime im Sedimentvolumen. Dagegen war die Dauer der Bebrütung der Versuchsbakterien und die Temp. der Bebrütung von wesentlichem Einfluß. In sehr jungen Kulturen ist die Zahl der „lebenden Individuen" in der Volumeinheit Zentrifugat geringer als in älteren Kulturen; namentlich bei Staphylokokken ist der Unterschied beträchtlich. Mit zunehmendem Alter der Kultur wird die Zahl der „lebenden Individuen" in der Volumeinheit Zentrifugat größer, bis ein Maximum erreicht ist. Von diesem Maximum ab sinkt die Zahl der „lebenden Individuen" in der Volumeinheit Zentrifugat mit der weiteren Dauer der Bebrütung. Die Temp., bei der die Keime gezüchtet wurden, hat folgenden Einfluß: Werden die Bakterien bei 37° gezüchtet, so wird die Maximalzahl der lebenden Individuen in der Volumeinheit Sediment sehr bald erreicht; sie ist im Verhältnis niedrig und hält sich nur kurze Zeit konstant, um dann rasch zu sinken. Erfolgt die Züchtung bei 22°, so wird die Maximalzahl der lebenden Individuen in der Volumeinheit Sediment später erreicht; sie ist, im Vergleich zu den bei 37° gezüchteten Kulturen, nicht unwesentlich höher und bleibt relativ lange auf ihrer Höhe, ehe sie abfällt. Die Versuchsergebnisse werden in Tabellen mitgeteilt. Vf. glaubt, das Sedimentierungsverf. zur Best. der Keimzahl von Bakterienreinkulturen empfehlen zu können. (Arch. f. Hyg. **89**. 47—62. [31/8. 1919.] München, Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Heinrich Zikes, *Neue Methoden der Zählung von Mikroorganismen, um verschiedene Arten in etwa gleicher Zellenzahl zur Aussaat zu bringen.* Nach Beschreibung und Kritik der Verff. von KOCH, STRASSBURGER, A. KLEIN, WINTERBERG, J. AMANN berichtet Vf. über seine neue Methode, die ausgeht von Suspensionen der Mikroorganismen in verd. Tusche, die in Form von Tuschpunkten wie bei der BURRIschen Einzellenkultur auf Gelatine aufgetragen wurden. Gleich große Tuschpunkte und die in ihnen suspendierten Organismen geben das Vergleichsmaterial. Von den zu prüfenden Organismenarten, deren Konkurrenzkampf studiert werden soll, werden Suspensionen in mit dest. W. 1 : 9 verd. Tusche angelegt, die derart beschaffen sind, daß in Tuschpunkten gleicher Größe durchschnittlich bis etwa 15 Keime zu liegen kommen. Man trägt 2 Reihen solcher Tuschpunkte auf Gelatine auf, mit welcher die Mitte eines Deckglases überzogen

wurde. Die eine Reihe ist der Suspension des einen Organismus, die zweite der des anderen entnommen. Man bestimmt den Durchschnittsgehalt der einen Reihe von Organismen, dann den der anderen. Die genaue Ausführung der Methode muß im Original nachgelesen werden. Wie Vf. bemerkt, werden nach seiner Methode auch dekadente, nicht mehr wachstumsfähige Zellen mitgezählt. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **47**. 329—32. 20/12. 1919. Wien. Gärungsphysiol. Lab. d. Versuchsstat. f. Brauerei.) RAMMSTEDT.

Leopold Becker, *Vergleichende Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Anaerobensporen gegen Siedehitze im Hirnbreiröhrchen.* Vf. teilt das Ergebnis von Unterss. mittels eines genau beschriebenen Verf. an Reinkulturen zahlreicher genau bestimmter Stämme von 11 Anaerobenarten mit. Es geht daraus hervor, daß die einzelnen Arten sehr deutliche Unterschiede der Hitzebeständigkeit aufweisen, die teilweise zur Differenzierung benutzt werden können. Bei einigen Arten ist die Rk. des Nährbodens von erheblichem Einfluß auf die Hitzebeständigkeit. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. **84**. 71—80. 10/1. Altona, Bakteriol. Unters.-Amt der Stadt.) SPIEGEL.

A. Rouquier und **Raoul Tricoire**, *Wirkung des Äthers auf gewisse für den Menschen pathogene und nichtpathogene Mikroorganismen.* Von 48 Stdn. alten Agarkulturen der zu untersuchenden Bakterien wurde eine Aufschwemmung in physiologischer NaCl-Lsg. bereitet, diese Emulsion mit $^1/_5$ ihres Volumens Ä. versetzt und mit Wachs verschlossen. Von Zeit zu Zeit wurde lebhaft geschüttelt und zuerst alle 5 Min., dann halbstündlich, zuletzt stündlich aus der Emulsion in Bouillon und Agar abgeimpft. — In weniger als 1 Stde. wurden getötet B. pyocyanes, Proteus X_{19}, Prodigiosus, Shiga, Flexner, Meningococcus B. — Innerhalb 1 bis 24 Stdn. wurden getötet Diphtherie, Faecalis alcaligenes, Pneumobacillen, Strong, His. — Mehrere Tage sind erforderlich zur Abtötung von Coli, Enterococcus, Streptococcus und Staphylococcus aureus. Schließlich sind einige sporenbildende Anaerobier und Pneumokokken noch nach 8—10 Tagen nicht abgetötet. (C. r. soc. de biologie **82**. 1160—62. 15/11. 1919.*) ARON.

P. Lindner, *Die wahrscheinliche Ursache der Unstimmigkeiten in den Ergebnissen bei Assimilationsversuchen mit verschiedenen Hefen und mit verschiedenen Zuckern.* Vf. bespricht die Versuchsanstellung von KLUYVER (vgl. A. J. KLUYVER Biochemische Suikerbepalingen. Leiden 1914; C. **1915**. I. 284), von KLÖCKER und von LINDNER u. SAITO u. kommt zu dem Resultat, daß die Unstimmigkeiten nicht an minimalen Verunreinigungen der Lsgg., auch nicht in zu geringer Aussaat, sondern in der zu verschiedenen Zeiten verschiedenen Sättigung der Lsgg. mit Sauerstoff und der dadurch bedingten, das Wachstum aufhebenden oder erheblich zurückdämmenden Verfettung der Zellen liegt. Vf. verweist auf die entsprechenden Verhältnisse der „Biosfrage“ (vgl. Wchschr. f. Brauerei **35**. 320; C. **1919**. I. 238). Dasselbe Moment spielt vielleicht auch eine Rolle bei der Kleingärmethode. (Wchschr. f. Brauerei **37**. 19—21. 17/1.) RAMMSTEDT.

R. Otto und **P. Papamarku**, *Weitere Beiträge zur experimentellen Fleckfieberinfektion des Meerschweinchens.* (Vgl. OTTO und DIETRICH, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. **82**. 383; C. **1919**. I. 557.) In weiteren Verss., bei denen an Stelle der früher benutzten Übertragung durch Blut solche durch Gehirnemulsion, wie von anderen Seiten empfohlen, mit Vorteil benutzt wurde, konnten die früheren Ergebnisse bestätigt werden, nach denen eine Empfänglichkeit des Meerschweinchens für Fleckfiebervirus besteht. Auf intraperitonealem Wege mit dem infektiösen Gehirnbrei von Meerschweinchen geimpft, erkrankten von 95 Tieren nur 2 nicht; auch subcutane Infektion wirkte sicher. Der Harn kranker Tiere wirkte nicht. Bei fast allen Tieren, die auf die erste Infektion mit Fieber geantwortet hatten,

trat deutliche Immunität gegen weitere Infektion ein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt., **84.** 12—19. 10/1. Inst. „ROBERT KOCH", Serolog. Abt.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

C. G. Santesson, *Über die Einwirkung von Giften auf einen enzymatischen Prozeß. V. Mitteilung. Alkaloide, Coffein.* (III. Mitteilung, Skand. Arch. f. Physiol. **33.** 97—152; C. **1915.** II. 751.) In Fortsetzung früherer Unterss. wurde die Beeinflussung des H_2O_2 zersetzenden Vermögens der Katalase von Froschmuskeln durch folgende Stoffe studiert: Pyridin, Chinolinbase, Chininbase, Chininum hydrochloricum und hydrobromicum, Veratrina (schwedische Pharmakopöe) Veratrinum hydrochlor. MERCK, Coffein, Nicotinbase, Nicotinum hydrochloricum, Veratrinbase, Coniin (Base und Chlorhydrat), Morphin (Base und Chlorhydrat), Dionin, Diacetylmorphin (Base und Chlorhydrat), Cocain (Base und Chlorhydrat), Atropin (Base und Sulfat), Strychnin, sowie Aconitin (Base und salzsaures Salz). Die meisten freien Alkaloide fördern schon in recht schwachen Konzz. die Katalase ziemlich stark, auch das Pyridin, nur Chinolin, Coniin und Coffein sind kaum oder gar nicht wirksam. Die Alkaloidsalze wirken dagegen meistens hemmend, nur beim salzsauren Nicotin, Äthylmorphin (Dionin) und Atropinsulfat ist eine Katalaseförderung angedeutet. (Skand. Arch. f. Physiol. **39.** 132—66. 8/8. [24/1.] 1919.) ARON.

M. Hindhede, *Fettminimum.* Zwei junge kräftige Leute (Studenten) lebten 16 Monate in voller Kraft und Wohlbefinden ohne Einbuße an Körpergewicht bei einer Kost, bestehend aus Brot, Kartoffeln, Kohl, Rhabarber und Äpfeln ohne irgendwelchen Zuschuß von Fettstoffen. Die Kost enthielt im Durchschnitt 67,0, bezw. 91,6 g Eiweiß täglich und lieferte 3300, bezw. 4300 Calorien. Von großer Bedeutung ist dabei der Zusatz des Gemüses; denn nach dem Vers. während eines Monats scheint es nicht möglich zu sein, von einer Kost, die aus Gerstenwassergrütze und Zucker besteht, zu existieren; hierbei nahm das Körpergewicht stark ab. Wahrscheinlich enthalten die frischen Gemüse und Früchte „fettlösliche" Vitamine (A-Stoffe), so daß, so wunderbar es klingt, Gemüse Fett zu ersetzen vermag. Die Erfahrungen anderer Forscher von der Notwendigkeit des Fettes werden abgelehnt, und es wird vom Vf. eine Berechnung aufgestellt, nach der Deutschland auf seinem Boden 200 Millionen Menschen ernähren könnte, wenn die Tierzucht, vor allem die Schweinehaltung, eingeschränkt würde, und das deutsche Volk ähnlich wie das japanische fettarm und fast fleischfrei leben würde. (Skand. Arch. f. Physiol. **39.** 78—131. 8/8. 1919. [19/12. 1918.].) ARON.

L. Michaelis, *Über die Bedeutung der Magensalzsäure.* Das Pepsin erfordert zur optimalen Entfaltung seiner Wirksamkeit auf alle Fälle eine sehr hohe Acidität (= etwa 2) gleichgültig, ob diese Acidität das Quellungsoptimum des zu verdauenden Eiweißes ist oder nicht. Es ist nur eine Zweckmäßigkeitseinrichtung des Körpers, daß die optimale Acidität für die Pepsinwrkg. mit dem HCl-Quellungsoptimum der gewöhnlichen Nahrungseiweißkörper einigermaßen zusammenfällt, indem hierdurch eine Summierung aller für die Verdauung günstigen Faktoren eintritt. (Dtsch. med. Wchschr. **46.** 126—27. 29/1. Berlin.) BORINSKI.

E. Mühlmann, *Die Behandlung der Tuberkulose mit Röntgenstrahlen.* Als Grundlage für die Röntgentherapie der Tuberkulose wird die Forderung aufgestellt, daß der Erkrankte möglichst frühzeitig in Röntgenbehandlung kommt, daß sein Leiden keine wesentliche Neigung zur Progredienz zeigt, und daß der Knochenherd möglichst geschlossen ist. Der Tuberkelbacillus selbst ist strahlenunempfindlich. Die Technik der Behandlung wird beschrieben. (Therap. Halbmonatsh. **34.** 35—40. 15/1. Stettin, Röntgenabt. am städt. Krankenhaus). BORINSKI.

K. Giesemann, *Therapeutisches aus der täglichen Praxis.* Bei nervösem Erbrechen (z. B. bei Schwangeren) haben sich *Narcotica*, am besten rectal gegeben,

gut bewährt. Besonders empfohlen wird folgende Medikation: Chloralhydrat 1,0; NaBr 2,0; Mucil. Salep 10,0; Aqu. ad 50. Ebenso haben sich Narcotica als ein gutes Mittel gegen Nachtschweiße der Phtisiker gezeigt. Für die Pneumoniebehandlung wird die Kombination *Digitalis-Antipyrin-Salicyl* nach FRANKE empfohlen. Bei der Grippepneumonie ist diese Behandlung unwirksam. Bei Reizzuständen der Prostatiker empfiehlt sich die Darreichung von Antipyrin, kombiniert mit Dionin. Bei unbestimmten lokalisierten Schmerzen hat sich *Perrheumal* bewährt. Es ist eine Salbe, die zu 10% einen aus Salicyl- und Acetylsalicylsäure in Kombination mit dem tertiären Trichlorbutyl-A. hergestellten Ester enthält. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 46—47. 15/1. Eisenach.) BORINSKI.

Theophile Kruse, *Die Bedeutung der Bromide für rhythmisch kontrahierende Organe. I. Die Einwirkung der Bromide auf das isolierte Säugetierherz.* Während nach bereits früher gemeinsam mit GREENE veröffentlichten Verss. des Vfs. (Journ. Am. Med. Ass. **41**. 271) eine RINGERsche Lsg., in der das Chlorid durch Bromid ersetzt ist, zur Aufrechthaltung des Rhythmus am Froschherzen mindestens ebenso wirksam ist, wie die gewöhnliche, ist sie am Säugetierherzen nicht gleichwertig. Es zeigt sich hier primär eine Zunahme in der Geschwindigkeit und dem Umfange der Kontraktionen, dann eine Abnahme. Diese, die sich schneller am Umfang als an der Geschwindigkeit geltend macht, wird einer Verengerung der Kranzgefäße zugeschrieben, ohne daß die Möglichkeit eines direkten Einflusses von Br ausgeschlossen werden soll. Bei Aufhören der Bromiddurchströmung erfolgt eine plötzliche Depression stärkeren Grades, als wenn die Durchströmung fortgesetzt wird. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 137—47. Oktober [10/7.] 1919. Univ. of Missouri, Dep. of Physiol. and Pharmacol., Lab. of Pharmacol.) SPIEGEL.

Theophile Kruse, *Die Bedeutung der Bromide für rhythmisch kontrahierende Organe. II. Die Einwirkung der Bromide auf den glatten Muskel.* (I. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 137; vorst. Ref.) Bromide wirken auf die glatte Muskulatur des Darms von Katze und Hund wie auch auf manche andere glatte Muskeln anregend, wenig, wenn das Gewebe in normalem und rhythmischem Zustande ist, deutlich bei einem Zustande der Arrhythmie oder teilweiser Ermüdung. Anregende Wrkg. besteht auch gegenüber Skelettmuskeln und gewissen medullaren Nervenzentren. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 149—55. Oktober [10/7.] 1919. Univ. of Missouri, Dep. of Physiol. and Pharmacol., Lab. of Pharmacol.) SPIEGEL.

B. G. Duhamel und **R. Thieulin**, *Lokalisation des elektrischen kolloidalen Goldes in den Organen.* Zwei Kaninchen wurde intravenös kolloidales Gold eingespritzt; in den Organen der nach mehreren Tagen getöteten Tiere wurde das Gold durch die Cyanmethode quantitativ bestimmt. Es fanden sich nach Einspritzung von:

	87 ccm = 0,28 g Au	265 ccm = 0,095 g Au
in der Leber	0,0031 g metall. Gold	0,029 g metall. Gold
in den Nieren	0,001 „ „ „	0,0065 „ „ „
in der Milz	0,0013 „ „ „	0,0028 „ „ „
im Gehirn	keine Spuren von Gold	
in der Thymus	keine Spuren von Gold	
im Blut		0,0002 „ „ „

(C. r. soc. de biologie **82**. 1178—79. 15/11.* 1919.) ARON.

Oskar Loew, *Über die Giftwirkung der Pyro- und Metaphosphorsäure.* Es wurde das Verhalten von niederen Wassertieren, sowie von niederen und höheren Pflanzen gegenüber pyro- und metaphosphorsauren Salzen geprüft und mit der Wrkg. von oxalsaurem Kalium und Fluornatrium verglichen. Die Verss. ergaben,

daß die Giftwrkg. von Pyro- und Metaphosphorsäure mit der Giftwrkg. von Oxalsäure übereinstimmt, so daß der Schluß gerechtfertigt ist, daß es sich auch bei der Schädigung durch die Phosphorsäuren um Kalkentziehung aus den Zellen handelt. (Arch. f. Hyg. **89**. 130—34. [31/7. 1919].) BORINSKI.

R. S. Lillie, **G. H. A. Clowes** und **R. Chambers**, *Über das Eindringen von Dichloräthylsulfid (Senfgas) in Meeresorganismen und den Mechanismus seiner zerstörenden Wirkung auf das Protoplasma.* Um die Art der Giftwrkg. von Senfgas auf das Protoplasma zu erforschen, wurden in der Entw. befindliche Eier oder Larven von Seesternen und Seeigeln, Larven von Arenicola, Nereis usw., sowie junge und erwachsene Fische (Fundulus) der Einw. von Lsgg. des Gases ausgesetzt, wozu gesättigte Lsgg. in Seewasser und destilliertem W. bei 0° hergestellt wurden. Sehr charakteristisch ist das Bestehen einer Latenzperiode vor dem Auftreten von Wachstumsverzögerung oder Mißbildungen bei verd. Lsgg., Nekrose und Tod bei konzentrierten. Die Wrkg., gemessen durch Veränderungen der Expositionszeit und der Temp., läßt eine Steigerung mit der Erhöhung der Temp. in einer Art, ähnlich der Geschwindigkeitssteigerung bei chemischen Rkk., erkennen. Die Lsgg. verlieren beim Stehen allmählich ihre Giftwrkg., schneller bei hohen als bei niedrigen Tempp., wobei für jede Temp. die Kurve der Giftigkeitsabnahme gut mit der monomolekularen Kurve der hydrolytischen Spaltung übereinstimmt, ein Zeichen, daß ungespaltenes Senfgas das toxische Agens ist. *Dioxäthylsulfid*, eins der hydrolytischen Prodd., ist ungiftig, und die gleichzeitig entstehende Säure erzeugt, wenn sie nicht durch das Puffersystem des Seewassers neutralisiert wird, ein weniger deutliches und auch etwas abweichendes Vergiftungsbild, als unzersetztes Senfgas. Ein Zurückbleiben des Giftigkeitsverlustes hinter der Spaltung, wenn diese eine beträchtliche Zeit vor sich gegangen ist, läßt eine stark selektive Adsorptionsfähigkeit für Senfgas seitens der protoplasmatischen Gebilde vermuten.

Verss., der Wrkg. des Senfgases durch folgende Behandlung mit schwachen Lsgg. von NH_3, Anilin, Amylalkohol usw. entgegenzuwirken, hatten nur sehr begrenzte Erfolge. — Larven von Arenicola zeigen nach Behandlung mit Konzz. von Senfgas, die zur Tötung nicht genügen, eine sehr andauernde negative Phototaxis, wahrscheinlich infolge verzögerter Säurebildung im Organismus; das Gas scheint unter Umständen auf diese Larven anästhesierend zu wirken. Innerhalb des Protoplasmas vergifteter Eier deuten die Ergebnisse intravitaler Färbung auf abnorm schnelle Säurebildung hin.

In das Innere von Eiern mittels Capillarpipette injiziert, wirken frische wss. Lsgg. von Senfgas zunächst nicht anders, als destilliertes W. oder Salzlsg., doch tritt nach einer Latenzzeit, die derjenigen bei äußerlicher Anwendung entspricht, Nekrose und Tod der Zelle ein. Zersetzte Lsgg. wirken bei dieser Art der Anwendung unmittelbar zerstörend, entsprechend Lsgg. von HCl gleicher Stärke, und weit stärker, als Lsgg. der Säure bei äußerlicher Anwendung. Diese und andere Ergebnisse liefern eine starke Stütze für die Ansicht von MARSHALL, LYNCH und SMITH (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **12**. 291; C. **1919**. III. 29), daß das Senfgas in die Zelle auf Grund seiner Organlöslichkeit eindringt und im Innern Spaltung erleidet, worauf die nascierende HCl zerstörend wirkt. Die längere Latenzzeit kann erklärt werden auf Grund einer großen Löslichkeit des Sulfids in Lipoiden, die den Übergang in die wss. Phase verzögert, oder durch B. protoplasmatischer Molekularaggregate, die weniger schnell der Hydrolyse unterliegen, als das Sulfid selbst in Berührung mit Wasser. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 75—120. Okt. [3/6.] 1919. Woods Hole [Mass.] Marine Biolog. Lab.) SPIEGEL.

Julius Donath, *Bemerkung zum Aufsatz von Herrn Dr. Paul Habetin: „Studien über die Nucleinwirkung“.* Die von HABETIN (vgl. Wien. klin. Wchschr. **32**. 1061; C. **1920**. I. 136) beobachtete Konstanz der pyrogenen Wrkg. bei Einspritzungen

von Natrium nucleinicum verschwindet, wenn man in rascher Folge an demselben Individuum eine Reihe von Injektionen macht. Infolge der großen Anpassungsfähigkeit des Organismus an das Nuclein ist es notwendig, die Menge desselben in Stufen von 0,5 bis auf 5,0 g zu steigern, um die gleichen Wrkgg. zu erzielen. (Wien. klin. Wchschr. **32**. 1254. 25/12. 1919.) BORINSKI.

P. G. Unna, *Pepsin zur äußerlichen Behandlung von epidermalen, cutanen und subcutanen Krankheitsprozessen.* Beschreibung einer Methode, welche gestattet, Medikamente auf osmotischem Wege in die Haut und in das Gewebe einzuführen. Das Verf. gründet sich auf die Beobachtung, daß die Hornschicht von einem Pepsin-HCl-Gemisch partiell verdaut wird. Es wurde beobachtet, daß jede Hornzelle aus drei durchaus verschieden ll. Eiweißen besteht. Nur die äußere Hülle der Hornzelle, die Vf. Keratin A nennt, ist in dem Pepsin + HCl-Gemisch ganz unverdaulich. Der Inhalt besteht aus Keratin B, der schwer, und einem großen Rest von Hornalbumosen, der sehr leicht verdaulich ist. Bei der Einw. des Verdauungsgemisches auf die gesunde Haut wird zunächst ein kleiner, dann ein immer größerer Teil jeder Hornzelle hohl, und gleichzeitig erfolgt durch die Hornschicht eine Osmose, die immer stärker wird, je länger die Einw. dauert, und je hohler die Hornzellen werden. Als Verdauungs-Fl. verwendet Vf. folgende Mischung: Pepsin 2,0; HCl 1,0; Ac. carbol. 1,0; Aqu. dest. ad 200. Die Verdauungsmethode hat sich bei Narben, Narbenkeloiden, bei der Initialsklerose, beim harten Schanker, Spontankeloiden, Fibromen der Haut und selbst bei Elephantiasis scroti et cruris als einfache Einpackung in einen Pepsin-HCl-Dunstverband bewährt. Eine zweite Indikation liefern alle pathologischen Anhäufungen von lymphoidem Gewebe und Granulationsgewebe im allgemeinen. Besonders geeignet für die Behandlung sind Geschwüre und Fisteln. Auch zur Reinigung zerfallener Sarkome und Carcinome kann man den Verdauungsverband mit Nutzen herbeiziehen; er reinigt nicht bloß, sondern desodoriert auch. Bei Hyperkeratosen und Keratomen dient die Methode als Ersatz für Salicylsäure usw. Ein Hauptanwendungsgebiet des Verf. ist der Transport von Medikamenten durch die porös gewordene Hornschicht, insbesondere solcher Medikamente, welche ohne die Hilfe des Pepsins die Hornschicht gar nicht durchdringen können, wie z. B. das Suprarenin, die Morphium- und Cocainsalze, die Arsensäure. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 77—79. 26/1.) BORINSKI.

W. Kausch, *Über den Chloräthylrausch und über Narkose.* Bericht über günstige Erfahrungen mit Chloräthyl als Narkosemittel. Die von anderer Seite mitgeteilten Nachteile, z. B. widerlicher Geruch, kann Vf. aus eigener Erfahrung nicht bestätigen. (Münch. med. Wchschr. **67**. 14—15. 2/1. Schöneberg, Chirurgische Abt. des Krankenhauses.) BORINSKI.

Rosenthal, *Nebenwirkungen des Nirvanols.* Nach dreimaliger Gabe von 0,5 g Nirvanol an 3 aufeinanderfolgenden Abenden wurde das Auftreten von Fieber und Exanthemb. beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 129—30. 29/1. Darmstadt.) BORINSKI.

Torald Sollmann, *Lokalanaesthetica: Fällen sie Eiweißstoffe?* Da diese Frage von gewisser Bedeutung für die Wrkg. ist, insofern als die Fällung zu einer erwünschten adstringierenden oder zu einer unerwünschten Reizwrkg. führen könnte, wurden mit einer Reihe sog. unl. und l. Lokalanaesthetica von **O. H. Schettler** Verss. an 10%ig. Lsg. von feuchtem Eiereiweiß, 1%ig. Lsg. von Trockenserum u. 1%ig. Lsg. von Pepton WITTE vorgenommen. Die Ergebnisse sind die folgenden: 1. Gesättigte Lsgg. „unl." Anaesthetica, hergestellt aus 1%ig. Suspensionen von *Anästhesin*, *Cycloform*, *Orthoform neu* und *Propaesin*, fällen keinen der genannten Eiweißstoffe. — 2. 1%ig. Lsgg. von *Alypin*, *Cocain*, *Holocain* und *Procain* (als Chlorhydrate) verhalten sich ebenso, eine solche von *Apothesin* gibt mit Eiereiweiß Nd., mit Serum und Pepton nicht. — 3. 5%ig. Lsgg. von Alypin, Cocain u. Pro-

cain geben keine Fällungen; dagegen gibt Apothesin sowohl Trübung mit Eiereiweiß als auch eine Opalescenz mit Serum, die bei Ansäuern nicht verschwinden. — 4. 5%ig. Lsgg. von Cycloform, Orthoform neu und Propaesin, hergestellt durch Zusatz der eben nötigen Menge HCl, geben bei Mischung mit Eiweißlsgg. nur einen Nd. des Anaestheticums, der auf Zusatz von mehr HCl verschwindet; eine solche Lsg. von Anästhesin gibt mit Serum (nicht aber mit Eiereiweiß oder Pepton) eine Trübung, die durch HCl nicht verschwindet. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 135—36. Okt. [30/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., Medical School, Pharmacol. Lab.) Spiegel.

Karl Schindler, *Die Behandlung von Dermatosen mit Quarzlichtbestrahlungen bei gleichzeitiger Einwirkung von 5%igem Arg. nitr.-Spiritus (70%).* Vf. hat bei Ekzemen, Lichen chron. Vidal, Trichophytien, kokkogene Sykosen, Furunkel durch Bestrahlung mit künstlicher Höhensonne dieselbe Wrkg. erzielt, wie durch Röntgenbestrahlung. Die mangelnde Tiefenwrkg. wurde dadurch verstärkt, daß kurz vor dem Aufdecken der Höhensonne und noch zu Beginn der Bestrahlung bei offenem Licht das zu bestrahlende Feld mit 5%ig. Argent. nitr.-Spiritus (70%) bepinselt wurde. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 127—28. 29/1. Hanau a. M.) Borinski.

Erich Leschke, *Die Chemotherapie septischer Erkrankungen mit Silberfarbstoffverbindungen.* Vf. berichtete über Verss. mit einer Silberverb. des Trypaflavins dem „*Argoflavin*". Dieses hat sich bei der Behandlung septischer Erkrankungen als besonders wirksam erwiesen. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 79—81. 26/1. Berlin, II. medizinische Klinik der Charite.) Borinski.

Erich Neusser, *Über Behandlung von Staphylokokkenerkrankungen mit übermangansaurem Kalium.* Bei Behandlung von Pyodermien, Unterschenkelekzemen und Follikulitiden hat sich $KMnO_4$ in konzz., möglichst w. Lsgg. gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. **67**. 17. 2/1. Emmersdorf a. D.) Borinski.

Fr. Kaiser, *Die Anwendung von Tebelon bei mycotischen Entzündungen und Eiterungen.* Vf. hat die Wirksamkeit des Tebelons bei Staphylokokken-Streptokokkeninfektionen erprobt. Es ergab sich, daß es bei schweren Infektionen (Sehnenscheidenentzündungen, Panaritium ossale, Osteomyelitis, Sepsis) völlig wirkungslos ist. Bei Abszessen, infizierten Wunden, Thrombophlebitis, Carbunkeln, Gesichtsfurunkel blieb der Erfolg sehr zweifelhaft. Dagegen bewährte sich das Mittel bei Fällen von Lymphangitis und Lymphadenitis, bei allgemeiner Furunkulose und Schweißdrüsenentzündungen. (Münch. med. Wchschr. **67**. 72—73. 16/1. Halle, Chirurgische Univ.-Klinik.) Borinski.

P. J. Hanzlik und **C. M. Weidenthal**, *Die Wirksamkeit thromboplastischer Mittel auf die Gerinnung von Plasma und Blut im Glase und ihre Beständigkeit.* (Vgl. Hanzlik, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **12**. 71. 119; C. **1919**. III. 27.) Thromboplastische Mittel vom Typus des *Kephalins* und *Thromboplastins* beschleunigen in vitro ziemlich ausgesprochen die Gerinnung von Blut und Oxalatplasma, während *Coagulen, hämostatisches Serum* u. *Coagulose* so gut wie unwirksam sind. In der Wrkg. auf Peptonplasma ordnen sich die genannten Mittel absteigend in der Reihe Thromboplastine, Kephalin, Coagulen und hämostatisches Serum, in der Wrkg. auf die Plasma- und Blutgerinnung bei frischen Präparaten in der Reihe Thromboplastin (Sqibb), Thromboplastin (Armour), Kephaline (sowohl frische als einige ältere Präparate von Armour usw.), Coagulen (Ciba), Coagulose und hämostatisches Serum (Parke Davis and Company) und n. Salzlsg. Sowohl die Kephaline als die Thromboplastine verlieren ihre thromboplastische Wirksamkeit bei längerer Aufbewahrung, jene zeigen dabei größere Verschiedenheiten. Für Kephalin liegt die günstigste Konz. für die Beschleunigung der Gerinnung zwischen ca. 0,06—1%, beiderseits dieser Grenzen wird die Gerinnung verzögert. Die Wirksamkeit der Thromboplastine ist dagegen der Konz. direkt proportional. (Journ.

Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 157—88. Okt. [24/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

P. J. Hanzlik und **C. M. Weidenthal**, *Die hämostatischen Eigenschaften der thromboplastischen Mittel unter verschiedenen Bedingungen.* Die Ergebnisse der Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. An oberflächlichen Blutungen aus dem Fußpolster des Hundes geprüft, stimmen die hämostatischen Wrkgg. der thromboplastischen Mittel in gewissem Grade mit ihrer Fähigkeit überein, die Gerinnung von Blut und Plasma zu beschleunigen (vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 157; vorst. Ref.). — 2. Bei Anwendung der Mittel auf Blutungen durchschnittener Schenkelarterien ergaben sich untereinander und im Vergleich mit unbehandelten Gefäßen äußerst wechselnde Resultate, nach denen dieses Prüfungsverf. als unzuverlässig und unbefriedigend erscheint. Wenn irgendetwas aus diesen Verss. gefolgert werden kann, so sprechen sie für die Wertlosigkeit des *Kephalins*, des *Coagulens*, des *hämostatischen Serums* und wahrscheinlich auch der *Thromboplastine* unter solchen Bedingungen. — 3. Die Anwendung der thromboplastischen Mittel auf Knochen- und Leberwunden eines Hundes gab ähnlich unbefriedigende Resultate. — 4. Der Blutausfluß aus Arterien in Zwischenräumen verkürzt an sich deutlich und prompt die Gerinnungszeit des Blutes, so daß man zu sicheren Schlüssen über die thromboplastische Wirksamkeit der benutzten Mittel nicht kommen kann. — 5. Daher kann nicht unbedingt als Wrkg. des Mittels angesprochen werden, daß bei einem Kranken mit Hämophilie eine bestehende Darmblutung nach innerlicher Darreichung von 4 g Kephalin zum Stehen kam und am Blute des Ohres sich Verkürzung der Gerinnungs- und Blutungszeit zeigte. (Journ. Pharm and Exp. Therapeutics **14**. 189—210. Oktober [24/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

Holzmann, *Über Wirkung und Anwendung von „Cesol“ und „Neu-Cesol“* Cesol (Herst. E. MERCK) stellt einen Ersatz für Arecolin dar. Da es bei der subcutanen Anwendung eine sofort auftretende und mehrere Tage bestehende schmerzhafte Schwellung des Unterhautbindegewebes an der Injektionsstelle verursacht, so hat die genannte Firma ein chemisch ähnlich zusammengesetztes Präparat hergestellt, das sie unter dem Namen Neu-Cesol in den Handel bringen will. Die Lsgg. sind klar. Während die Cesollsg. eine gelblich schimmernde Farbe hat, ist Neu-Cesol in Lsg. gelbbraun. Nach den Angaben der Herstellerin ist Cesol das *Chlormethylat des Nicotinsäuremethylesters.* Das Cesol ist ein krystallinischer Körper, in W. sll. und aus der Luft außerordentlich leicht W. anziehend. Vf. berichtet über Verss. mit den beiden Präparaten und faßt sein Urteil dahin zusammen, daß sie zwar ebensowenig, wie andere subcutan angewendeten Mittel bei der Verstopfung der Pferde andere Arzneimittel und Hilfen in jedem Falle entbehrlich machen, doch wegen ihrer genügend großen Wrkg. auf Darm und Drüsen und ihrer geringen Giftigkeit Beachtung verdienen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28**. 39—40. 24/1.) BORINSKI.

Wilhelm Mayer, *Kritisches zur Salvarsanprophylaxe der Metalues.* Bericht über zwei Fälle von Syphilis, deren Infektion ca. 10 Jahre zurückliegt. Trotzdem die Fälle nach der Infektion intensiv mit Salvarsan-Hg behandelt worden waren, und der Liqor frei befunden wurde, erkrankten beide Fälle nach 10 Jahren an einer leichten Tabes. Ein dritter Fall verlief ähnlich. (Münch. med. Wchschr. **67**. 71. 16/1. München.) BORINSKI.

F. Hahn, *Silbersalvarsan in der Syphilistherapie.* Bericht über Erfahrungen mit Silbersalvarsan an 3000 Patienten. Die Ergebnisse waren stets gute. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 92—93. 22/1. Bremen. Hautklinik der städt. Krankenanstalt.) BORINSKI.

Wolfgang Weichardt, *Über unspezifische Leistungssteigerung (Protoplasma-*

aktivierung). Es wurde untersucht, ob einige Präparate, deren Wrkg. auf Protoplasmaaktivierung beruht, unter der Praxis möglichst angenäherten Bedingungen bei dem für Überempfindlichkeitsverss. besonders geeigneten Meerschweinchen keine Anaphylaxie hervorbringen. Geprüft wurde Milch, Aolan, Ophthalmosan und Milchcasein. Es zeigte sich, daß die fabrikmäßig hergestellten Präparate im Gegensatz zur Milch keinen anaphylaktischen Anfall erzeugten. Sie sind durch den Behandlungsprozeß, vor allem durch weitgehende Sterilisierungsmaßnahmen offenbar nach dieser Richtung in günstigem Sinne verändert worden. (Münch. med. Wchschr. **67** 91—93. 23/1. Erlangen.) Borinski.

K. Weigert, *Zur Furunkelbehandlung, insbesondere das Auflösen der Haare zur Rezidivverhütung.* Vf. beschreibt eine von Haegler angewendete Behandlungsweise der Furunkulose, deren Erfolg im wesentlichen auf der möglichst reizlosen Enthaarung der Furunkelumgebung beruht. Als *Enthaarungsmittel* empfiehlt Vf. eine Mischung von Bariumsulfid 50,0; Amylum 25,0; Zinc. oxyd. 25,0. Es wird unmittelbar vor dem Gebrauch mit ein wenig, am besten w. W. zu einem Brei angerührt, den man mit einem Spatel auf die Haut bringt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 128—29. 29/1. Sonthofen im Allgäu.) Borinski.

Adolf Calmann, *Ausgedehnte Gewebsnekrose nach Amnesin.* Beschreibung eines Falles, in dem nach Injektion von Amnesin eine starke Gewebsschädigung auftrat. Vf. führt diese auf die Chininkomponente des Amnesins zurück. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 129. 29/1. Hamburg.) Borinski.

Henry G. Barbour, *Heilmittel nach Gasvergiftung durch Chlor.* III. *Mitteilungen über die Behandlung gasvergifteter Hunde mit Calcium, mit Chinin und mit Atropin.* (II. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 61; C. **1920**. I. 22.) Die Ergebnisse der mit den genannten Substanzen bei subcutaner Anwendung angestellten Verss. versprechen keinen Erfolg derartiger Behandlung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 131—33. Oktober [22/7.] 1919. New Haven [Conn.], Yale Univ., Medical Div., Chemical Warfare Service, Pharmacol. Section.) Spiegel.

Lotte Wolpe, *Zwei Fälle von Nitrobenzolvergiftung durch Kopfläusemittel.* Im Anschluß an die Mitteilungen von Bohland (vgl. Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1388; C. **1920**. I. 138) wird über zwei weitere Vergiftungsfälle berichtet, die durch die Anwendung von nitrolbenzolhaltigem Läusemittel verursacht wurden. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 100. 22/1. Berlin. Innere Abtl. des Krankenhauses der Jüdischen Gemeinde.) Borinski.

A.-Ch. Hollande, *Wirkung des Giftes der Raubhautflügler.* Raupen, die durch das Gift von Eumenes pomiformis gelähmt waren, waren nicht tot, sondern nur in einem Zustande des Lebensstillstandes, vergleichbar dem Winterschlafe. (C. r. soc. de biologie **83**. 9—11. 10/1.*) Spiegel.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

W. E. Burge, *Die Wirkung von pyretischen und antipyretischen Substanzen auf die Katalasebildung. Tetrahydro-β-naphthylamin, Adrenalin, Kaffein* und *Natriumchlorid* regen die Verdauungsdrüsen, besonders die Leber, zu gesteigerter Ausscheidung von Katalase an, wodurch sich die Steigerung der Oxydationsvorgänge und demgemäß auch das Fieber, soweit dabei die gesteigerte Wärmeerzeugung in Betracht kommt, nach Darreichung dieser Substanzen erklären läßt. *Chlf.* vermindert die Katalase teils durch Herabsetzung ihrer Ausscheidung aus der Leber, teils auch durch direkte Zerstörung, *Ä.* hauptsächlich durch diese. *Acetanilid, Chinin* und *Phenacetin* bewirken eine geringe Verminderung der Ausscheidung. Kann man somit die Erniedrigung der Körpertemp. durch Chlf. u. Ä., soweit die Wärmeerzeugung in Betracht kommt, durch die Abnahme der Katalase als des hauptsächlichen Trägers der Oxydation im Organismus erklären, so kann die

Temperaturerniedrigung durch die drei letztgenannten Mittel nicht auf Verminderung der Oxydation bezogen werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 121—30. Oktober. [22/7.] 1919. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

E. Gley und **Alf. Quinquaud**, *Die Adrenalinausscheidung der Nebenniere ist nicht notwendig zur Aufrechterhaltung des arteriellen Blutdruckes.* Verss. bei Hunden und Kaninchen zeigen, daß nach Exstirpation einer Nebenniere die Kompression oder Unterbindung der ausführenden Vene der anderen Nebenniere keine Senkung des arteriellen Blutdruckes hervorruft. (C. r. soc. de biologie **82**. 1175 bis 1178. 15/11.* 1919.) ARON.

H. Quincke, *Zur Behandlung der Addisonschen Krankheit.* Bei zwei durch Nahrungs- und Wohnungselend heruntergekommenen Leuten, die das Bild der ADDISONschen Krankheit zeigten, wurde durch Pflege und durch längeren Gebrauch von Nebennierensubstanz allgemeine Besserung und Beseitigung der Haut- und Schleimhautpigmentierung erreicht. Es dürfte keine schwere anatomische, sondern nur eine Funktionsstörung der Nebenniere vorgelegen haben. Eine solche ist auch bei anderen mit ADDISON-ähnlicher Pigmentierung einhergehenden Krankheitszuständen zu vermuten. Die Wrkg. wird vielleicht vermittelt durch endogen erzeugte Toxine, welche die Nebenniere schädigen. Auch bei der Hautpigmentierung nach Läusen mag ein Toxin mitwirken. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 42—46. 15/1. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

L. R. Müller, *Über den Durst und über die Durstempfindung.* Ähnlich wie das Bedürfnis zur Entleerung der Exkrete mit dem Stuhl und mit dem Harn, so wird auch das Bedürfnis nach Aufnahme von fester und fl. Kost über Kontraktionen der glatten Muskulatur zum Bewußtsein gebracht. Zeigen die Leerkontraktionen des Magens den Hunger nach festeren Nahrungsstoffen an, so wird die Durstempfindung durch Spannungszustände der tiefen Schlundkopf- und der Schlundröhrenmuskulatur verursacht. Diese Kontraktionen werden vom Zwischenhirn aus durch Vermittlung des vegetativen Nervensystems (Vagus und Sympathikus) ausgelöst. Als Durstreize für das Zwischenhirn kommt weniger die Verminderung des Wassergehaltes des Blutes als eine Vermehrung der krystalloiden Stoffe im Blutserum und damit eine Erhöhung des osmotischen Druckes in Betracht. Bei stärkeren Durstzuständen kommt es neben den örtlichen Empfindungen in der Schlundröhre auch noch zu Störungen des Allgemeinbefindens und der Stimmung, die wahrscheinlich auf die Wasserverarmung der Körpergewebe und des Gehirns zurückzuführen sind. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 113—16. 29/1. Würzburg, Medizinische Universitäts-Poliklinik. BORINSKI.

Biscons und **Rouzaud**, *Harnstoffgehalt des Blutes bei normalen Personen in den verschiedenen Tageszeiten.* Während morgens im nüchternen Zustande 0,35—0,36°/$_{00}$, mit Schwankungen von 0,31—0,40 gefunden wurden, fanden sich nachmittags nach dem für alle gleichmäßigen Essen 0,46°/$_{00}$ mit Schwankungen von 0,42—0,53. Für vergleichende Unterss. empfiehlt sich die Probenahme zur ersten Zeit. (C. r. soc. de biologie **83**. 6—7. 10/1.*) SPIEGEL.

J. Commandon, *„Taktismen", hervorgerufen von Stärke auf Leukocyten. Umhüllung der Kohle (kinematographische Aufnahme).* Durch kinematographische Aufnahmen wurde verfolgt, wie sich Leukocyten gegenüber leblosen Körpern, Stärke u. Kohlenpartikeln verhalten, welche in einen Blutstropfen gebracht werden. Die Leukocyten wandern geradlinig auf die Stärkekörner zu, dringen durch deren Spalten ein und zerteilen die Stärkekörner. Die kleineren Teile werden alsbald von den Leukocyten eingeschlossen, die größeren von mehreren Leukocyten umgeben. Nach einiger Zeit entfernen sich die Leukocyten mit den Stärkekörnern. Auf Kohlepartikel wandern die Leukocyten n i c h t zu, diese üben also keine Chemotaxis aus. Wenn Leukocyten auf ihrem Wege Kohleteilchen treffen, so schließen

sie kleinere ein, buchten sich bei größeren ein. — Vff. nehmen an, daß die Stärke Antikörper erzeugt, von ihnen „*Tropine*" genannt, welche den Tropismus und die Chemotaxis der Leukocyten hervorruft. Die Kohle produziert nur sehr wenig „Tropine". — Vff. unterscheiden drei Zeiten bei den geschilderten Vorgängen: 1. „Taktismus" (Wanderung), 2. Berührung und Einschließung, 3. Verdauung. Bei Kohle fehlt 1. (C. r. soc. de biologie **82**. 1171—75. 15/11.* 1919.) ARON.

Ina Synwoldt, *Zur Eosinophilie bei Muskelrheumatismus*. Eine Nachprüfung und Bestätigung der Angaben von BITTORF. (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. **45**. 354; C. **1919**. I. 974.) (Münch. med. Wchschr. **67**. 98—99. 23/1. Rostock, Med. Univ.-Poliklinik.) BORINSKI.

M. Eisler, *Über den Einfluß von Präcipitin auf Toxin-Antitoxinverbindungen*. Verss. mit den Toxinen und Antitoxinen von *Tetanus*, *Diphtherie*, *Vibrio Kadikjö* zeigten, daß Präcipitin auch noch in neutralen Gemischen von Toxin und Antitoxin auf dieses wirkt. Das mit schwacher Acidität zu seinem Antitoxin ausgestattete Tetanustoxin wird nach $^1/_2$-stdg. Bindung durch Einw. des Präcipitins noch zum Teil freigemacht, aber nicht mehr nach mehreren Stdn., wenn die Verb. mit dem Antitoxin schon „verfestigt" ist. Für Diphtherie- und Kadikjötoxin ist ein so fester Bindungsgrad bereits nach $^1/_2$ Stde. eingetreten; doch beeinträchtigt auch hier noch das Präcipitin die Antitoxinfunktion; dies zeigt sich u. a. darin, daß aus dem Präcipitate, das aus neutraler Diphtherietoxin-Antitoxinmischung entstanden ist, durch Säure Gift abgespalten wird, während Säure für sich ein solches Gemisch nicht zu trennen vermag. — Fällung mit Ammoniumsulfat bei 50% Sättigung vermag aus einem Gemisch von Tetanustoxin und -antitoxin mit auch nur $^1/_2$-stdg. Bindungszeit kein Toxin freizumachen. Behandlung des Tetanustoxins mit Formaldehyd vermag den Antikörperverlust durch Präcipitin nicht zu verhindern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 46—60. 10/1. Wien, Staatl. serotherap. Inst.) SP.

O. Loewy, *Beiträge zur Toxinentgiftung*. Das *Toxin des El Tor-Vibrio* verliert seine Wrkg. durch Einw. von Pepsin, Trypsin und Ptyalin, Kohle, Kaolin, Bolus alba, $KMnO_4$ in Verdünnung 1 : 5000, ferner durch Leber, Milz, Niere und Gehirn von Meerschweinchen und Kaninchen, auch wenn die Organe vorher gekocht waren. 0,4%ig. Formalin hebt die Wrkg. in 15 Minuten nicht auf. — *Dysenterietoxin* (SHIGA-KRUSE) verliert die Wirksamkeit durch Perhydrol und Dünndarmschleimhaut des Kaninchens, auch wenn diese 15 Minuten auf 60° erhitzt war, bleibt wirksam trotz Einw. von Trypsin, Pepsin, Ptyalin und Papayotin, Formalin (10 Minuten), $KMnO_4$ 1 : 1000, Gehirn, Leber, Pankreas, Milz, Niere vom Kaninchen, ferner der Schleimhäute des Wurmfortsatzes, Magens, Dickdarms und derjenigen des Dünndarms nach Kochen. — *Diphtherietoxin* wird unwirksam durch Pepsin, Ptyalin und $KMnO_4$, stark abgeschwächt durch Trypsin, bleibt wirksam bei Einw. von Adrenalin (1 : 2500), Perhydrol, Formalin, Kohle, Kaolin, Cholesterin, der verschiedenen Organe von Meerschweinchen und Kaninchen. — *Tetanustoxin* wird unwirksam durch Trypsin, Ptyalin und Adrenalin, nicht durch Pepsin und Papayotin. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 61—64. 10/1. Wien, Staatl. serotherap. Inst.) SP.

D. Eberle, *Zur Behandlung des Tetanus durch kombinierte intrakranielle subdurale und intraspinale Antitoxininjektionen nach Betz und Duhamel*. Bericht über drei Tetanusfälle, die am 5. bis 7. Tag nach Auftreten der ersten Erscheinungen mit intrakraniellen, subduralen und intraspinalen Antitoxininjektionen behandelt wurden. Sie verliefen sämtlich tödlich, ohne daß eine Einwrkg. des Serums auch nur in besserndem Sinne erkennbar war. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 94—96. 2/1. Offenbach a. M., Stadtkrankenhaus.) BORINSKI.

Schluß der Redaktion: den 16. Februar 1920.

c C

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. | Nr. 11. (Wiss. Teil.) | 17. März.

Berichtigungen IV, 91 p. 1157

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Geda Laski, *Über achsenparallele Kernschwingungen in Bohrschen Molekülen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **20**. 269; C. **1919**. III. 365.) In den Berechnungen der Vf. ist, wie **Eucken** in einer Zuschrift bemerkt, insofern ein Irrtum untergelaufen, als in den zum Vergleich mit den berechneten spezifischen Wärmen herangezogenen Tabellen nur die Werte der spezifischen Wärmen für ein größeres Temperaturintervall angegeben sind. Dann aber erhält man für die spezifische Wärme des H_2 viel zu kleine Werte, die auch innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler nicht mit der Erfahrung in Einklang zu bringen sind. Die am angeführten Orte konstruierten Molekülmodelle für N_2 und O_2 dagegen lassen sich mit den Messungen der spezifischen Wärmen auch jetzt noch vereinbaren. Um die Frequenz der Kernschwingungen von BOHRschen Gasmolekülen auch direkt mit präzisen Erfahrungstatsachen vergleichen zu können und den Umweg über andere Theorien und Beobachtungen zu vermeiden, wurde in einer noch im Gang befindlichen Unters. der Vers. gemacht, ob sich diese Eigenschwingungen bei asymmetrischen Molekülen mit der optisch beobachtbaren ultraroten Frequenz identifizieren lassen. Schiebt man im Sinne der Dispersionstheorie die Entstehung ultraroter Absorptionslinien intraatomaren Massenschwingungen zu, so bietet die betrachtete Kernschwingung die einzige intraatomare Bewegungsmöglichkeit im BÖHRschen Modell. Eine näherungsweise Berechnung mit Berücksichtigung der Wrkg. der Elektronenringe ergibt bei CO (Ladung des C-Kernes 6, Ladung des O-Kernes 8, Gesamtzahl der Elektronen 14), daß sich mehrere Konfigurationen finden lassen, in denen bei geeigneter Wahl der Elektronenanordnung und Quantenzahl die berechnete ultrarote Eigenschwingung nur um wenige Prozente von der beobachteten abweicht. Berechnet man aber bei HCl ebenfalls auf Grund der üblichen Annahmen (Anordnung in mehreren planparallelen Ringen senkrecht zur Achse, Coulombkräfte) die obere Grenze für die ultrarote Eigenfrequenz, so zeigt sich, daß man zwar hier wieder bei Anordnung in drei Ringen, wenn man an der Zweiquantigkeit des äußersten Ringes festhält, stets in die geforderte Größenordnung kommt, daß aber bei allen möglichen Elektronenanordnungen die berechnete Frequenz kleiner bleibt als die beobachtete. (Physikal. Ztschr. **20**. 550—51. 1/12. [2/8.] 1919.) BYK.

John Eggert, *Über den Dissoziationszustand der Fixsterngase.* Die von EDDINGTON (vgl. KOHLSCHÜTTER, Naturwissenschaften 7. 65; C. **1919**. I. 420) aufgestellte Theorie über den inneren Aufbau der Sterne erfordert zur Integration der Differentialgleichungen das Atomgewicht der Fixsterngase. Zur Bewertung dieser Größe nimmt EDDINGTON an, daß, wenn ein Atom Elektronen abdissoziiert, diese wie ein selbständiges einatomiges Gas wirken, d. h. dem AVOGADROschen Gesetze gehorchen. Das Atomgewicht dieses Gases wäre praktisch gleich Null. EDDINGTON fordert eine sehr weitgehende Atomdissoziation dieser Art. Sobald alle Elektronen vom Kern abgespalten sind, kommt dem entstehenden, aus Kernen und Elektronen zusammengesetzten Gasgemisch nach EDDINGTON das mittlere Atomgewicht von nahezu 2—3 zu. Vf. will diese Frage vom thermochemischen Standpunkte erörtern, wobei diejenigen Atome als Zustandsgrößen eingesetzt werden, die sich aus der EDDINGTONschen Theorie ergeben. Nach dieser hat nämlich der Sternmittelpunkt

eine Temp. von 10^6—10^7 Grad und einen Druck von 10^7 Atmosphären. Das Nernstsche Wärmetheorem erscheint auf den Fall anwendbar, sobald man einen bestimmten Dissoziationsvorgang annimmt, somit die Dissoziationswärme und die chemischen Konstanten aller Reaktionsteilnehmer kennt. Es wird deshalb den Betrachtungen ein ganz bestimmtes Atom zugrunde gelegt, und zwar ein solches mit der mittleren Kernzahl 26, weil dies die Kernzahl des Fe ist. Die 26 zu diesem Kern gehörigen Elektronen sollen sich auf vier Kreise verteilen, von denen der innerste Ring mit 2, die übrigen mit 8 Elektronen besetzt sind. Damit soll indes nicht der Bau des Fe-Atoms streng wiedergegeben sein, sondern nur die Schätzung der erforderlichen Größen vorgenommen werden. Will man sich von dem Charakter der Dissoziation ein Bild machen, so ist dabei aus Gründen der Symmetrie weder an eine successive Abspaltung der einzelnen Elektronen zu denken, noch daran, daß sich alle auf einmal vom Kern loslösen. Vielmehr wird der thermodynamisch wahrscheinlichste Vorgang im Sinne des angenommenen Atombaues so erfolgen, daß jeweilig eine Schale von 8 Elektronen nach der anderen abdissoziiert. Nach Schätzung der Dissoziationswärme und der chemischen Konstanten findet Vf., daß mit der Abtrennung der beiden äußersten Elektronenringe die obere Grenze für die Dissoziationsmöglichkeit des Atoms unter den angenommenen Bedingungen erreicht sein dürfte. Ist die Kernzahl kleiner als 26, so bedeutet das für die Dissoziation, daß unter gleichen Umständen eine weitergehende Abspaltung der Elektronen erfolgen kann; ist die Kernzahl größer, so wird die Dissoziation entsprechend erschwert. Rechnet man mit der gefundenen Atomdissoziation weiter, so ergibt sich das mittlere Atomgewicht der Gaskugel, indem man das zugrunde gelegte Kerngewicht 56 auf die Anzahl der durch den Dissoziationsvorgang entstandenen 17 Teilchen verteilt, zu 3,3, ein Wert, der dem von Eddington endgültig angenommenen 2,8 sehr nahe kommt. Die für die Dissoziationswärme gefundene Größe von 10^7—10^8 cal. ist zwar sehr groß, aber doch klein gegen die Wärmetönungen radioaktiver Prozesse, weil die mit der Abspaltung von Elektronenringen verbundenen Wärmetönungen zwar groß gegen die der gewöhnlichen Rkk. sind, aber doch noch klein gegen diejenigen des Kernzerfalls, die eben in den radioaktiven Prozessen auftreten. (Physikal. Ztschr. **20**. 570—74. 15/12. [15/7.] 1919.) Byk.

Julius Meyer, *Atomgewichtstabellen.* Im Anschluß an eine Erörterung der Stellung der deutschen Chemiker zu der irreführender Weise als „Internationale Atomgewichtstabelle für 1920“ bezeichneten Ententetabelle von Wilhelm Ostwald (Chem.-Ztg. **43**. 801; C. **1920**. I. 190) wird auf die Mängel und Nachteile der früheren Internationalen Atomgewichtskommission hingewiesen u. die B. einer Deutschen Atomgewichtskommission vorgeschlagen, wie sie schon früher bestanden hat. Es werden dann die Ziele und Aufgaben dieser Deutschen Atomgewichtskommission besprochen. (Chem.-Ztg. **44**. 1—2. 1/1. Breslau.) J. Meyer.

J. N. Brönsted, *Über die Löslichkeit von Salzen in Salzlösungen. Studien über Löslichkeit. I.* Vf. entwickelt die Theorie der Löslichkeit von Salzen in Salzlsgg. auf Grund der vorläufigen Hypothese, daß der Aktivitätskoeffizient in einer gemischten Salzlsg. derselbe sei für jedwedes Ion von demselben Typus. Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten f kann man ausgehen von den Ergebnissen von Noyes und Falk, die gezeigt haben, daß die für den E. einer Anzahl von binären Salzen geltenden Daten durch die Gleichung ausgedrückt werden: $2 - i = K\sqrt[3]{c}$, wo i der van't Hoffsche Faktor, c die Äquivalentkonzentration, und K eine charakteristische Konstante für jedes Salz ist. Vf. kommt durch einige Umformungen und die Substitution $2\,a = K$ zu der Gleichung;

$$\log^{10} f = -1{,}373\, a \sqrt[3]{c} = -a \sqrt[3]{c}.$$

Für die Entw. der Theorie ist es wichtig, ob das Lösungsmittel mit dem gel.

Stoff ein Ion gemeinsam hat oder nicht. Für beide Fälle wird die Betrachtung durchgeführt und mit experimentellem Zahlenmaterial belegt. Es wird angegeben die Löslichkeit von Dichlorotetramminkobaltrhodanid in Natriumchloratlsg., von Transdinitrotetramminkobaltnitrat in Kaliumformiatlsg., von Oxalotetramminkobaltperchlorat in Natriumformiatlsg., von Dichlorotetramminkobaltbromid in KBr-Lsg., von Transdinitrotetramminokobaltchlorid in KCl-Lsg., von Isorhodanopentamminkobaltsulfat in $MgSO_4$-Lsg. Die Arbeit schließt mit einer Betrachtung des Gleichgewichts flüssig-flüssig u. theoretischen Ausblicken. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser **2**. 10. 46 Seiten. 10/12. [11/4.*] 1919. Kopenhagen, Polytechn. Inst.; Sep. vom Vf.) Günther.

R. E. Slade, *Der Nachweis der Strahlung beim Arbeiten mit X-Strahlen.* Bei der *Materialprüfung* mit Hilfe von *Röntgenstrahlen* kommt für den Nachweis der X-Strahlen hauptsächlich die *photographische Platte* in Betracht. Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen der photographischen Wirksamkeit der X-Strahlen und ihrer Wellenlänge und kommt zu dem Schlusse, daß bei der Verwendung von X-Strahlen verschiedener Wellenlänge die Strahlen kürzester Wellenlänge die größte photographische Wrkg. erzeugen; sie sind es, die den erzielten Kontrast bestimmen. Dieser Kontrast ist zwar kleiner als der mit Strahlungen größerer Wellenlänge erhaltene; es ist aber in jedem Falle unwahrscheinlich, daß die Wellenlänge der Strahlen derart ist, daß kein genügender Kontrast erzielt wird. Die Anwendung möglichst harter Strahlen beim Photographieren durch Metalle empfiehlt sich auch deshalb, um eine kurze Exponierung zu ermöglichen. Beim Photographieren durch *Eisen* mit der charakteristischen K-Strahlung des Nickels (Wellenlänge $1{,}66 \times 10^{-8}$) müßte es möglich sein, auf der Platte Unterschiede in der Dicke des Eisens im Betrage von 4×10^{-5} cm zu entdecken; hierzu ist natürlich eine lange Exponierung nötig. Zur Entdeckung von Sprüngen im Eisen wird ein ausreichender Kontrast bei Anwendung von Strahlen von der Wellenlänge $0{,}3$—$0{,}45 \times 10^{-8}$ cm erhalten. Eine Nickel-Antikathode ist nicht zu empfehlen; besser benutzt man eine Antikathode aus Platin oder Wolfram. (Chem. Engineer **27**. 131—34. Juni [29/4.] 1919. Lab. of the British Photogr. Research Assoziation.) Bugge.

L. Bruninghaus, *Über die Bedingungen der Fluorescenzerregung.* Ebenso wie es ein Optimum der Phosphorescenz gibt, existiert auch ein Optimum der Fluorescenz bei Lösungen. Dies Optimum wird bei gewissen Verdünnungen erreicht, welche von der Dicke der flüssigen Schicht abhängen. Beim System Fluorescein-Wasser fällt die optimale Konzentration von 10^{-3} auf 10^{-5}, wenn die Dicke der emittierenden Schicht von 10^{-2} auf 50 mm steigt. Mit der Verdünnung wächst also die Intensität der Fluorescenz. Läßt man die verschiedenen Teile des Spektrums auf die Fluoresceinlösung fallen, so wird durch die am stärksten absorbierten Strahlen nur eine ganz oberflächliche Erregung ausgelöst. Das Maximum der Absorption fällt nicht mit dem Maximum der Fluorescenz zusammen. Je mehr man sich von diesem Absorptionsmaximum entfernt, desto mehr wird die Fluorescenz im Innern der Fl. erregt. Es scheint, als wenn eine Strahlung innerhalb der Grenzen der Absorptionsbanden um so besser erregend wirkt, je schwächer sie absorbiert wird. Die Erscheinungen der Phosphorescenz und der Fluorescenz sind also dadurch charakterisiert, daß die Wrkg. des Erregungsvorganges ein Maximum erreicht, wenn die Lsg. sehr verdünnt ist, u. die erregende Strahlung sehr schwach absorbiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 531—34. 22/9. [4/8.] 1919.) J. Meyer.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die Konstitution des Atoms und die Eigenschaften der Bandenspektren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1179; C. **1919**. III. 970.) Im Anschluß an die vorhergehenden Unterss. des Vfs. werden die Bandenspektren der N_2 und O_2 erörtert. Die Bandenspektren können von trans-

versalen und longitudinalen Schwingungen im Atom erzeugt werden. Die Bedingungen, unter denen ein Atom diese beiden Schwingungen veranlassen kann, sind in dem Atommodell von J. J. Thomson gegeben, während das Rutherfordsche Modell dafür weniger geeignet ist. Die longitudinale Schwingung ist besonders wirksam bei der Absorption, während die transversale bei der Emission zur Geltung kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 593—99. 6/10. [29/9.] 1919.) J. Meyer.

Josephe S. Ames, *Temperatur.* Eine theoretische Studie über thermometrische Methoden und den Begriff der Temp. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919** 2475—83. Sept.) Ditz.

Henri Muraour, *Vergleich von Explosionstemperaturen, die aus den spezifischen Wärmen und aus den Explosionsdrucken berechnet worden sind.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 995; C. **1919**. III. 471.) Es wurde die Explosionstemp. von *Tolit-Ammoniumnitratgemisch* mit wachsenden Nitratmengen berechnet, und zwar auf Grund der spezifischen Wärme der entstehenden Gase nach Mallard und Le Chatelier u. nach Sarrau, sowie der spezifischen Wärmen nach dem Vorschlage Schrebers, ferner auf Grund der Explosionsdrucke, die mit Hilfe einer manometrischen Tafel, ferner der Drucktafeln des Zentrallaboratoriums der Marine, sowie des Zentralpulverlaboratoriums ausgewertet waren. Die berechneten Explosionstempp. weichen voneinander erheblich ab und liegen zwischen 1500 und 1700° unterhalb der tatsächlich auftretenden Tempp. Denn hier konnten Platindrähtchen bei der Explosion teilweise zum Schmelzen gebracht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 723—26. 27/10. [20/10.*] 1919.) J. Meyer.

Emile Jouguet, *Über ein allgemeines Problem der Hydraulik. Ausströmen eines Gasgemisches während seiner Verbrennung.* In einem geschlossenen Raume befindet sich ein Gasgemisch unter bestimmtem Drucke. Strömt dieses Gas durch eine Öffnung in die Atmosphäre aus, so läßt sich die ausströmende Menge in ihrer Abhängigkeit vom Innen- und Außendruck, sowie vom spezifischen Volumen des Gases u. des Verhältnisses der spezifischen Wärmen nach bekannten Gleichungen berechnen. Es wird nun auch die ausströmende Gasmenge für den Fall zu berechnen versucht, daß sie während des Ausströmens einer Verbrennung unterliegt. Die Gleichungen und ihre Ableitungen müssen im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 326—28. 18/8. [11/8.*] 1919.) J. Meyer.

B. Anorganische Chemie.

Konr. Schaefer, *Die Bedeutung der Absorptionsspektralanalyse für die Erforschung der Konstitution anorganischer Verbindungen.* Zusammenfassender Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Würzburg in der Fachgruppe für anorganische Chemie, über die Unterss. von Hantzsch und vom Vf. in diesem Gebiet. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 25—29. 27/1. 1920. [10/11. 1919.] Leipzig.) J. Meyer.

P. Ludwik, *Über die Änderung der Metalle durch Kaltreckung und Legierung.* (Internat. Ztschr. f. Metallogr. **11**. 117—22. November 1919. — C. **1919** I. 596.) Groschuff.

J. N. Brönsted, *Eine thermodynamische Beziehung zwischen den Mischungsaffinitäten teilweise gesättigter Lösungen und deren Anwendung zur Affinitätsbestimmung. Affinitätsstudien. XII.* (Mitt. XI: Kong. Danske Vidensk. Meddelelser, Mathem.-physik. Reihe **1**. Nr. 3; C. **1920**. I. 425.) Vf. hat einen Zusammenhang zwischen den Mischungsarbeiten (oder Potentialen) von 2 Komponenten in einer polyären Mischung gefunden, in welcher das Potential der anderen anwesenden Komponenten konstant gehalten wird, z. B. so, daß die betreffenden Lsgg. überall mit diesen Komponenten gesättigt sind. Der Zusammenhang lautet:

$$x \frac{d A_1}{d x} + (1 - x) \frac{d A_2}{d x} = 0,$$

oder $n_1 \, d A_1 + n_2 \, d A_2 = 0$, worin A_1 u. A_2 die molekulare, differentiale Mischungsarbeit der Komponenten und n_1 u. n_2 die Molekülzahl in der Mischung bezeichnet. Die Gleichung hat also dieselbe Form, als wenn die 2 Komponenten in binärer Mischung zugegen wären. Die Theorie wird für die Doppelsalzbildung, die allotrope Umwandlung und für reziproke Salzpaare durchgeführt und die abgeleitete Formel dazu gebraucht, auf Grund der in der Literatur vorliegenden Messungen die Affinität bei der Umwandlung von *α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$* in *β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$* zu berechnen und weiterhin die Affinität bei der B. von *Carnallit* und *Schönit* aus den krystallisierten Komponenten dieser Doppelsalze. Weiterhin hat Vf. die Affinität der Umsetzungen:
$KCl + NaClO_3 \longrightarrow KClO_3 + NaCl$ und: $KCl + NaClO_3 \longrightarrow KNO_3 + NaCl$ bei 16,39° durch Dampfdruckmessungen bestimmt und dabei in Übereinstimmung mit früheren elektrometrischen Messungen für die erste Rk. 2020 cal. und für die zweite Rk. 740 cal. gefunden, somit eine scharfe Verifikation seiner Theorie erreicht. Hierbei wird eine experimentelle Methode zur gleichzeitigen Best. von Dampfdruck und Konz. von Lsgg. beschrieben, bei welcher zugleich auf einfache Weise eine Best. derjenigen Punkte erfolgt, in welchen Sättigung im Hinblick auf eine oder zwei Komponenten auftritt. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser, Mathem.-physik. Reihe 1. Nr. 5. 39 Seiten. 1918. [Aug. 1917.] Kopenhagen, Physik.-chem. Lab. d. Polytekniske Laeresanstalt; Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

E. Terres und **K. Brückner**, *Über die Einwirkung von Wasser auf Schwefelstrontium.* Als Ausgangsmaterialien für die technische Gewinnung von Sr-Salzen dienen der Strontianit und der Cölestin. Der Cölestin kann entweder direkt in Carbonat übergeführt werden, oder er wird zu Sulfid reduziert, aus dem dann das Hydroxyd zu gewinnen ist. Die physikalischen und chemischen Grundlagen sind hier aber von denen beim BaS vollkommen verschieden. Die Einw. von W. auf SrS besteht nicht wie beim BaS in einer einfachen Addition von 1 Mol. W. an 1 Mol. desselben unter B. eines basischen Sulfhydrats, sondern beim Schwefelstrontium geht die Einw. weiter, indem das Schwefelstrontiummolekül unter Addition von 2 Mol. W. vollkommen in $Sr(OH)_2$ u. $Sr(SH)_2$ aufgespalten wird. Das entstehende Hydroxyd und Sulfhydrat lassen sich infolge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit durch Krystallisation trennen. Es konnte gezeigt werden, daß die Lsg., welche beim Auslaugen von SrS mit siedendem W. entsteht, beim Abkühlen reines $Sr(OH)_2$ ausscheidet. Die Löslichkeitsverhältnisse des $Sr(OH)_2$ in reinem W. waren bekannt, diejenigen des Sulfhydrats mußten erst ermittelt werden. Wenn diese beiden Löslichkeitskurven in ihrem Verhalten bei Änderung der Temp. infolge ihrer großen Verschiedenheit schon erkennen lassen, daß eine Trennung der beiden Salze durch Krystallisation möglich erscheint, so konnte doch erst das systematische Studium der Löslichkeitsänderungen bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Komponenten vollkommene Klarheit bringen.

Es wurde daher das Verhalten des Lösungspaares $Sr(OH)_2$ — $Sr(SH)_2$ in dem ganzen Temperaturgebiet von 0—100° untersucht und die Existenzfelder beider Salze ermittelt. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Einw. von W. auf SrS in dem untersuchten Temp.-Gebiet kein Zwischensalz entsteht, und daß Hydroxyd u. Sulfhydrat bei jeder Temp. mit einer bestimmten und ausgezeichneten Lsg. nebeneinander u. gleichzeitig im Gleichgewichtszustande sein können. Es konnte weiter am Raummodell gezeigt werden, daß alle Lsgg., welche beim Auslaugen von SrS mit W. entstehen, nur mit $Sr(OH)_2$ als Bodenkörper im Gleichgewichte sein können, und daß sie infolgedessen beim Abkühlen nur Strontiumhydroxyd auskrystallisieren lassen, während das gesamte $Sr(SH)_2$ in Lsg. bleibt. Aus Schwefelstrontium kann

daher direkt Strontiumhydroxyd durch Auslaugen desselben mit W. gewonnen werden, und ein Umweg über das Carbonat oder eine Entschwefelung mit Metalloxyden ist hier nicht erforderlich. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 25—32. 1/1. [3/9.] 1919. Chem. Techn. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.) J. Meyer.

E. Terres und **K. Brückner**, *Über die Einwirkung von Wasser auf Schwefelbarium.* Es werden die Ausgangsmaterialien für die technische Gewinnung der Barytverbb. u. die benutzten technischen Methoden, die sich in den letzten Jahren zur Großindustrie entwickelt haben, an der Hand der Literatur u. Patentschriften erörtert. Die einfache Verarbeitung des weniger häufig vorkommenden Witherits tritt gegenüber der Verarbeitung des Schwerspats zurück. Der Schwerspat wird zuerst zu Bariumsulfid reduziert, das dann mit W. in Bariumhydroxyd übergeführt wird. Um die bei den Verss. auftretenden Lsgg. und Krystalle zu untersuchen, wurden die bekannten gravimetrischen und titrimetrischen Methoden geprüft. Zur Best. des S und des Ba nebeneinander, wurde die alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit einer genügenden Menge H_2O_2 versetzt, mit HCl angesäuert und auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich das gebildete $BaSO_4$ vollkommen abgesetzt hatte. Nach dem Abfiltrieren wurde dann, wenn in der Lsg. Ba überwog, dieses mit H_2SO_4 ausgefällt und gewogen, oder wenn S im Überschuß vorhanden gewesen war, dieses mit $BaCl_2$ gefällt und bestimmt. Es konnte so der S-, wie auch der Ba-Gehalt der ursprünglichen Lsg. berechnet werden. Titrimetrisch wurde der Gehalt der beiden Stoffe mit Salzsäure ermittelt, indem zuerst die Hydroxylionen mit Phenolphthalein, die SH-Ionen dann mit Methylorange auf Rot titriert wurden. Aus der Summe beider Titrationsergebnisse erhält man den Ba-, aus der Titration mit Methylorange den S-Gehalt. Durch Titration mit J erhält man nur den S-Gehalt. Um auch hier den Ba-Gehalt zu finden, wird eine zweite Probe mit überschüssiger Salzsäure versetzt, zur Entfernung des in der Lsg. gebliebenen H_2S gekocht und dann nach dem Abkühlen mit NaOH zurücktitriert.

Da einige Vorverss. die in der Literatur enthaltenen Angaben nur zum Teil bestätigten, so wurde die Einw. von W. auf BaS systematisch untersucht. Zunächst wurden Verss. über die Konz. der Lsg., welche beim Auslaugen von Schwefelbarium mit W. bei verschiedenen Tempp. erhalten werden, und über die Zus. des Bodenkörpers angestellt. Die Gehalte der Lsgg. an $Ba(OH)_2$ und Sulfhydrat nehmen mit der Temp. rasch zu. Die Bodenkörper bestehen bis zu $^1/_4$—$^1/_3$ aus Oxyd. Die Lsgg. enthalten gleich viel Hydroxyd und Sulfhydrat, was den Anschein erweckt, als ob beide Körper bei gleichzeitiger Anwesenheit gleiche Löslichkeit besäßen. Die Einw. von Barytlauge auf Schwefelbarium zeigt jedoch, daß die Lsg. in bezug auf Hydroxyd noch ungesättigt ist, woraus geschlossen werden kann, daß die Lsg. wohl in bezug auf ein Zwischensalz, sei es ein basisches Sulfhydrat oder ein aus Hydroxyd u. Sulfhydrat bestehendes Doppelsalz gesättigt ist, aber nicht in bezug auf die Komponenten des Zwischensalzes. Das geht auch aus den Löslichkeitskurven der einzelnen Komponenten hervor. Dieselben sind außerordentlich verschieden. Für diejenigen des Hydroxyds konnten die Angaben der Literatur benutzt werden, während sie für das Sulfhydrat erst neu bestimmt werden mußten. Zur Darst. von reinem Sulfhydrat wurde ein Verf. von Veley (Journ. Soc. Chem. London **49**. 375; C. **86**. 664) etwas abgeändert.

Die B. des Zwischensalzes wurde beim Zusammengeben von $Ba(OH)_2$- und Sulfhydratlsgg. in verschiedenen Verhältnissen beobachtet. Eine genau aufgestellte Versuchsreihe ergab, daß sich das Zwischensalz in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis stets aus seinen Komponenten bildet, daß ein Optimum an ausgeschiedenem Salz aus Lsgg. erhalten wird, wenn etwa 27 Mol. Sulfhydrat auf 1 Mol. Hydroxyd kommen. Je größer der Überschuß an Sulfhydrat ist, um so reiner ist

das ausfallende Zwischensalz. Das Salz entsteht immer, wenn die Möglichkeit der B. seiner Komponenten gegeben ist. Durch diese Beobachtung wird eine größere Anzahl von Literaturangaben hinfällig.

Das Zwischensalz wird in verschiedener Reinheit erhalten, je nach der Herstellungsweise und je nach der Krystallisationstemp. Meistens enthält es etwas mehr Hydroxyd, als dem vorhandenen Sulfhydrat entspricht. Die Beobachtungen werden durch frühere Verss. von H. ROSE bestätigt.

Verss. über die Löslichkeit des Zwischensalzes ergaben, daß in diesen Lsgg. Bariumhydroxyd u. Sulfhydrat in einem ganz anderen Verhältnis als im Zwischensalz selbst vorhanden sind, wenigstens trifft dies unterhalb 60° zu. Desgleichen sind die Bodenkörper dieser Lsgg. unterhalb dieser Temp. alle hydroxydhaltig. Aus den gemachten Beobachtungen wurde versucht, die Konstitution des Zwischensalzes aufzuklären. Aus verschiedenen Gründen muß es als basisches Bariumsulfhydrat angesprochen werden. Zersetzungsverss. des Zwischensalzes ergaben, daß demselben eine große Beständigkeit, ausgenommen gegenüber oxydierenden Stoffen, innewohnt, und daß eine bemerkenswerte Spaltung weder durch Erhitzen mit W. mit und ohne Druck, noch durch Einw. von Laugen usw. durchzuführen ist. Das Salz besitzt gegenüber dem reinen Sulfhydrat eine sehr geringe Schwefelwasserstofftension.

Alle gemachten Beobachtungen konnten durch Aufnahme der Lösungskurven des Lösungspaares Bariumhydroxyd u. Sulfhydrat aufgeklärt werden. Die Kurven wurden für den Temperaturbereich zwischen kryohydratischem Punkt und 100° festgelegt. Bei allen Tempp. liegt zwischen den Existenzfeldern von Bariumhydroxyd und Sulfhydrat das Gebiet des Zwischenkörpers. Erstere können als solche nie gleichzeitig nebeneinander bestehen. Es entsteht immer das Zwischensalz. Das Raummodell zeigt diese Verhältnisse besonders deutlich. An demselben kann auch gezeigt werden, warum die Löslichkeitskurve des Zwischensalzes die früher geschilderten merkwürdigen Ergebnisse geliefert hat, desgleichen geht daraus die Unmöglichkeit hervor, aus dem Zwischensalz durch Umkrystallisieren Hydroxyd in praktisch durchführbarer Weise zu gewinnen. Es kann weiter gezeigt werden, daß u. warum verschiedene bisher angegebene Verff., aus Schwefelbarium Bariumhydroxyd zu gewinnen, ohne Bedeutung sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 1—24. 1/1. 1920. [3/9. 1919.] Chem.-Techn. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.) J. MEYER.

J. S. Negru, *Glucinum.* Bezugnehmend auf eine frühere Abhandlung des Vfs. (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 353; C. **1920**. II. 182) werden die beiden, für das Be angewendeten Namen, Beryllium und Glucinum, hinsichtlich ihrer Herkunft, Zweckmäßigkeit und Verbreitung in der Literatur, erörtert und schließlich der Bezeichnung Glucinum für das Element und seine Verbb. der Vorzug gegeben. (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 417—18. 1/10. 1918.) DITZ.

Otto Hahn und **Lise Meitner**, *Der Ursprung des Actiniums,* Das Actinium wird heute allgemein als Zweigprod. des Ur betrachtet. Um diese allerdings sehr wahrscheinliche Annahme zu sichern, ist die Beantwortung zweier Fragen erforderlich, die heute noch nicht ausreichend beantwortet sind, erstens ob das Actinium ein konstanter Bestandteil aller Ur-Mineralien ist, u. zweitens, welchen Zahlenwert das konstante Aktivitätsverhältnis Actinium-Uran besitzt. Die weitere Aufgabe, das Glied der Ur-Reihe festzustellen, an dem die Abzweigung eintritt, kann erst nach der Beantwortung dieser beiden Fragen in Angriff genommen werden. Die bisherigen Verss. haben für das Abzweigungsverhältnis ergeben, daß 8°/₀ der Ur-Atome in die Ac-Reihe übergehen, während die übrigen 92°/₀ bei ihrem Zerfall die Ra-Reihe bilden. Doch erscheint eine nochmalige Best. des Verhältnisses Ac : Ur wünschenswert. Die Auffindung des Protactiniums, der Muttersubstanz des Ac,

bot günstigere Bedingungen für die Auffindung dieses Verhältnisses als bisher. Das Verhältnis Protactinium : Uran muß denselben Wert besitzen wie das von Actinium : Uran. Die Vorteile des Ersatzes von Ac durch Protactinium sind die folgenden. Während noch immer keine einwandfreie Methode zur quantitativen Abtrennung des Ac bekannt ist, zeigt das Protactinium gut definierte und gut reproduzierbare chemische Rkk. Auch besitzt das Ac keine nachweisbare Strahlung, das Protactinium dagegen eine typische α-Strahlung, die die sofortige Best. der abgeschiedenen Protactiniummenge ermöglicht und sich infolge der langsam erfolgenden Nachbildung des Ac nur sehr langsam ändert, so daß kein besonders rasches Arbeiten erforderlich ist. Als Ausgangsmaterial dient österreichische Pechblende mit einem Ur-Gehalt von 60,7%. Zunächst wurde das bei der Auffindung des Protactiniums benutzte Verf. gebraucht. Es werden einige Gramm Pechblende mit HNO_3 erschöpfend extrahiert. Dabei lösen sich alle radioaktiven Körper einschließlich des Ra praktisch quantitativ auf. Die unl. Kieselsäure enthält neben minimalen Mengen an Po und ev. Ra E und Ur X nur das Protactinium. Merkwürdigerweise war die so gewonnene Protactiniummenge viel geringer, als sich aus dem Ur-Gehalt der verwendeten Pechblende und dem Abzweigungsverhältnis von 8% für die Ac-Reihe berechnen ließ, und zwar wurde nur etwa ein Viertel der errechneten Menge erhalten. Zwei Möglichkeiten boten sich für die Erklärung des Befundes. Es konnte ein Teil des Protactiniums in die HNO_3-Lsg. gegangen sein, oder der Prozentsatz der Abzweigung ist in Wirklichkeit beträchtlich geringer, als bisher angenommen wurde. Ersterer Fall war der wahrscheinlichere, u. es wurde daher die salpetersaure Lsg. der Pechblende auf etwa darin vorhandenes Protactinium untersucht. Tatsächlich ließ sich eine ganz beträchtliche Menge darin nachweisen, aber auch bei deren Berücksichtigung blieb die gefundene Menge noch weit hinter der errechneten zurück. Wollte man daraus schließen, daß tatsächlich der angenommene Wert für das Abzweigungsverhältnis zu hoch ist, so muß dieser Schluß auf verschiedenen unabhängigen Wegen geprüft werden. Es wurde deshalb aus Pechblende nach verschiedenen Aufschlußmethoden das Protactinium hergestellt, alle dabei entstandenen Filtrate u. Rückstände verarbeitet u. die dabei erzielten Gesamtausbeuten an Protactinium verglichen. An Aufschlußmethoden kamen zur Anwendung diejenige mit Natriumbisulfat, Zers. des Minerals durch HF und H_2SO_4 und drittens die Auflösung durch HNO_3. Alle diese Rkk. beruhten auf der Annahme, daß das Protactinium den allgemeinen Rkk. des Ta folgt. Daher wurde vor jeder Teilverarbeitung dem untersuchten Material eine kleine Menge Tantalsäure zugesetzt und diese dann abgeschieden. Die Kontrolle, daß die mit dem Ta abgeschiedene Aktivität tatsächlich nur vom Protactinium herrühre, geschah durch die Feststellung, daß die beobachteten Strahlungen die für das Protactinium charakteristische Absorbierbarkeit besaßen. Außerdem wurde die Änderung der Aktivität mit der Zeit messend verfolgt. Unter Beobachtung entsprechender Vorsichtsmaßregeln gelingt es leicht, Protactinium frei von radioaktiven Verunreinigungen zu erhalten, nur geringe Mengen von Po wurden manchmal mitgerissen, deren Menge sich aber leicht aus der anfänglichen Aktivitätsabnahme solcher Präparate bestimmen ließ. Um aus den Aktivitätsmessungen auf das Verhältnis Protactinium zu Ur schließen zu können, wurden sehr sorgfältige Vergleichsmessungen ausgeführt. Da das Protactinium stets mit Ta gemischt war, konnten zum Vergleich mit Ur nur möglichst dünne Schichten verwendet werden, wobei durch Variation der Schichtdicke deren Einfluß ausgeschaltet, d. h. auf die Schichtdicke Null extrapoliert werden mußte. Die Korrektur der Aktivität auf die Reichweite geschah in der Weise, daß die Gesamtionisationen den Reichweiten direkt proportional gesetzt wurden. Die erhaltenen Einzelwerte lassen erkennen, daß die nach verschiedenen Aufschlußmethoden gewonnenen Mengen Protactinium in guter Übereinstimmung

stehen, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß das Protactinium aus dem Ausgangsmaterial ohne nennenswerte Verluste abgeschieden ist. Das Abzweigungsverhältnis der Ac-Reihe berechnet sich nach den Messungen der Vff. nunmehr zu 3,06 oder rund 3%. Man könnte zur Erklärung der Abweichung gegen den von früheren Autoren gefundenen Wert von 8% einwenden, daß die für das Protactinium verwendeten Abscheidungsverff. keine quantitativen Ausbeuten liefern. Trotzdem dies von vornherein unwahrscheinlich war, haben Vff. einen direkten Kontrollversuch angestellt. Es wurde eine Probe Pechblende bei der Verarbeitung auf Protactinium nach der Natriumbisulfatmethode von vornherein mit einer ihrer Aktivität nach bekannten Menge von Protactinium versetzt, und die Aktivität des nunmehr erhaltenen Protactiniums ergab sich innerhalb 5% gleich der Summe der Aktivitäten, wie sie sich aus dem ursprünglichen Protactinium nach den Verss. der Vff. und aus der zugesetzten Menge berechnen. Daß der Wert des Abzweigungsverhältnisses 3 statt 8% beträgt, erleichtert die Herleitung der Ac-Reihe aus der U-Reihe über das Bindeglied UY. Durch die nahe Übereinstimmung zwischen dem Prozentsatz UY : U u. Protactinium : U ist eine neue Stütze dafür gewonnen, daß das UY das Bindeglied zwischen der U- u. der Ac-Reihe bildet. Auch wird nunmehr der Schluß wahrscheinlicher, daß das UY neben dem Ionium aus dem U II und nicht neben dem Uran X_1 aus dem Uran I entstehe. Die Frage, ob die Abzweigung der Actiniumreihe bei U I oder bei U II stattfinde, ist vorläufig nicht unmittelbar zu entscheiden. Da aber die Hypothese, daß das Ac-Blei instabil sei, durch keine Beobachtung gestützt werden kann, muß man annehmen, daß das Atomgewicht des Actiniumbleies 206, das des Protactiniums also 230 beträgt und sonach wahrscheinlich die Abzweigung der Ac-Reihe beim U II eintritt. (Physikal. Ztschr. **20**. 529—533. 1/12. [16/8.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) BYK.

A. Sanfourche, *Über die Kupfersiliciumlegierungen.* Als Ausgangsmaterialien wurden *elektrolytisches Kupfer* in Drahtform mit nur 0,000 07% Fe und krystallisiertes *Silicium*, das mit Königswasser-HF nur 0,52% Rückstand ergab und frei von Fe war, verwendet. Trotzdem enthielt die Schmelze etwas, aus den Röhren stammendes Fe, dessen Menge aber selten 0,25% überstieg. Über die Herst. der Legierungen, die Analysenmethoden und die Apparatur werden kurze Angaben gemacht, ausführlich werden das ermittelte Zustandsdiagramm und die Ergebnisse der mikroskopischen und chemischen Unters. der Legierungen erörtert. RUDOLFI (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **53**. 216; Rev. de Métallurgie 5. 390; C. **1907**. I. 1393) hat das beobachtete Maximum mit 12,10% Si auf eine Verb. Cu_3Si (mit 87,04% Cu und 12,96% Si) zurückgeführt; der Unterschied von 0,86% im Si-Gehalt übersteigt aber die Versuchsfehler, auch beeinflußt die geringe Anzahl von Schmelzen bei seiner Unters. die Genauigkeit der Kurve. Dagegen würde die Formel $Cu_{18}Si_4$ (87,91% Cu, 12,09% Si) mit den beobachteten Resultaten sehr gute Übereinstimmung zeigen. Die Deutung einer solchen Verb. und der von RUDOLFI angegebenen Formel $Cu_{19}Si_4$ für das Auftreten der β- und γ-Krystalle wird an Hand des wiedergegebenen Diagramms näher erörtert und die Möglichkeit der Annahme fester Lsgg. statt der definierten Verbb. diskutiert. Da es unmöglich ist, mehr als 12,10% Si in Lsg. oder in Verb. zu bringen, so dürften alle bisher vorgeschlagenen Formeln für Cu-Si.Verb. mit höherem Si-Gehalt auszuscheiden sein. (Rev. de Métallurgie **16**. 246—56. Juli-August 1919. Lab. für Industrielle Chemie der Faculté des Sciences, Bordeaux.) DITZ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *René Tronquoy* (*1884—1915*). Nachruf für den im Kriege gefallenen Forscher. (Bull. Soc. franç. Minéral. **42**. 1—4. Jan. 1919.) BISTER.

A. Lacroix, *Über einige Mineralien von Madagaskar.* In den Ablagerungen einiger Flüsse in Madagaskar ist *Cymophan* gefunden worden. Durch das V. von Miakanjovato ist der Beweis für seine Entstehung durch Zers. von Pegmatiten gesichert. Er findet sich hier im Eluvium eines Pegmatits neben Ilmenit, Magnetit, Columbit, Euxenit und Monazit. Als weitere aus Pegmatit entstandene Mineralien werden beschrieben: *Monazit* von einem anderen V., *Zirkon, Uranothorit, Molybdänit, Amethyst mit Hämatiteinschlüssen, hyaliner Quarz mit Turmalineinschlüssen*, ein S, Bi u. Pb enthaltendes Mineral, das wahrscheinlich *Cosalit* ist, endlich *Topas*. In vulkanischen Gesteinen auf Madagaskar findet sich häufig der vom Vf. als *Ferro-Picolit* bezeichnete schwarze Spinell $(Fe, Mg)(Al, Fe)_2O_4$, für den ein neues V. beschrieben wird. Das Mineral ist von Raoult analysiert worden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 186—96. [12/12. 1918].) Bister.

P. Gaubert, *Künstliche Färbung der schraubenförmig eingerollten Sphärolithe und Unterscheidung der polymorphen Modifikationen durch die erworbene Färbung.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 368; C. **1919**. I. 273.) Besonders eingehend wurde das Asparagin krystallographisch und hinsichtlich seiner Färbbarkeit untersucht. Das krystallwasserhaltige Asparagin färbt sich beim Entstehen in farbstoffhaltiger Mutterlauge unter B. von Mischkrystallen mit dem Farbstoff. Beim Eindampfen einer wss. Lsg. bei ca. 100° auf einem Deckglas entstehen nebeneinander 3 verschiedene Modifikationen des krystallographisch bisher noch nicht untersuchten wasserfreien Asparagins in Form von schraubenförmig eingerollten Sphärolithen. Der Beständigkeitsbereich der 3 Modifikationen konnte nicht sicher festgestellt werden. Die Unterscheidung der sonst kaum auseinander zu haltenden Modifikationen fällt leicht, wenn sie bei ihrer Entstehung gefärbt wurden. Eine große Zahl organischer Farbstoffe wurde versucht; sie färbten sämtlich. Die Art des Polychroismus läßt darauf schließen, daß in den gefärbten Sphärolithen der Farbstoff als solcher krystallisiert vorliegt, daß es sich also um eine regelmäßige Vereinigung zweier Krystallarten handelt. — Bei der Hydratisierung gehen die schraubenförmigen Sphärolithe in unregelmäßig orientierte Krystallanhäufungen über. Trotzdem haben die krystallinischen Partikelchen ihre Stellung und ursprüngliche Orientierung behalten, denn beim Erhitzen auf ca. 100° entstehen die Sphärolithe wieder, was beim Erhitzen des krystallisierten wasserhaltigen Asparagins nicht der Fall ist. — Ferner wurde die Erscheinung untersucht beim NH_4-, Rb-, Tl- und Na-Bitartrat, beim l-weinsauren Strychnin, beim Cinchonintartrat und beim NH_4-Bimalat. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 198—224. [12/12. 1918*].) Bister.

J. A. Ede, *Der Mineralreichtum des La Salle-Distriktes.* Vf. berichtet über das V. von wertvollen mineralischen Rohstoffen im Distrikt von La Salle, Ill., wie Zementstein, Sand, Sandstein, Quarz, Ton und Kohle, sowie deren wirtschaftliche Bedeutung und Verwertung in den dortigen Industrien. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2609—30. Sept.) Ditz.

Ernest F. Burchard, *Chromerzlager in Cuba.* Nach kurzer Besprechung der Verteilung und der Natur der Lager, sowie der geologischen und topographischen Verhältnisse werden die einzelnen Lager in den verschiedenen Provinzen ihrer Ausdehnung und Bedeutung nach hinsichtlich der Struktur und der Zus. der Erze ausführlich beschrieben. Zum Schlusse werden Angaben über die Produktionsverhältnisse und über durchgeführte Schätzungen der dortigen Reserven an Chromerzen gemacht. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineering **1919**. 2523—46. Sept.) Ditz.

Reinhardt Thiessen, *Vorkommen und Entstehung von feinverteilten Schwefelverbindungen in der Kohle.* Der *Pyrit* kommt in der Kohle in Form von Kugeln, Linsen, Nadeln, dünnen Blättchen oder Flocken vor, außerdem auch in sehr feinen mikroskopischen Teilchen, welch letztere Form bisher noch wenig untersucht

worden ist. Außerdem ist noch S in einer mit dem gewöhnlichen Mikroskop nicht sichtbaren Form, wahrscheinlich in organischer Bindung, vorhanden. Vf. beschreibt an Hand von Abbildungen die Ergebnisse der mikroskopischen Unters. einer Reihe von amerikanischen Kohlen hinsichtlich des vorkommenden Pyrits und bespricht kurz die einschlägigen (amerikanischen) Literaturangaben über das wahrscheinliche V. von organischem S in der Kohle. Es besteht die Möglichkeit, daß ein beträchtlicher Teil des S in der Kohle auf den Schwefelgehalt der Urmaterials (besonders auf den Gehalt an Eiweißstoffen der Pflanzen) zurückzuführen ist, was Vf. an Hand von Analysen mit Berücksichtigung geologischer Verhältnisse und mit Hinweis auf die mögliche Oxydation von H_2S und die Wrkg. von Schwefelbakterien, sowie nach Besprechung des V. des S im Torf erörtert. Der *Schwefelgehalt des Torfes* ist mehr als ausreichend, um die Mengen an S in den Kohlen aufzuklären. Der Pyrit ist im Torf in gleicher Form wie in den Kohlen vorhanden und wahrscheinlich organischen Ursprungs. Die Linsen, Kugeln und Blättchen von Pyrit in den Kohlen dürften sekundär entstehen. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2431—44. Sept.) Ditz.

Friedrich Katzer, *Zur Kenntnis der Braunkohlenablagerungen des älteren Jungtertiärs in Ostbosnien.* (Vgl. Bergbau und Hütte **4**. 295; C. **1919**. III. 979). Eine kurze Schilderung der geologischen Verhältnisse der Braunkohlenablagerungen Ostbosniens, und zwar von Secna, Banovići, Omazići, Gjurgjevik, Jasenica und Drienča. (Bergbau und Hütte **5**. 255—59. 1/8. 279—82. 15/8. 1919.) Ditz.

P. Loisel, *Über die Radioaktivität des Wassers der großen Quelle von Bagnoles-de-l'Orne und seine Schwankungen.* Nach Unterss. von Curie und Laborde aus dem Jahre 1904 entspricht die Radioaktivität der Gase dieser Quelle einem Gehalte von 0,17 mg/Min. $RaBr_2$ im Quellwasser, während Moureu im Jahre 1907 den Wert 0,36 mg/Min. $RaBr_2$ fand. Vf. bestimmte den Ra-Gehalt des W. direkt, indem er das Ra durch Hinzufügen von Bariumsalz und Zusatz mit $(NH_4)_2SO_4$ mit dem $BaSO_4$ ausfällte. Die Best. der Radioaktivität dieses Nd. führte zu Ra-Mengen, welche beträchtlich schwankten u. zwischen $22 \cdot 10^{-12}$ u. $109 \cdot 10^{-12}$ g/Liter lagen. Die Ursache der Schwankungen konnte nicht festgestellt werden. Ganz entsprechend schwankt auch der Gehalt der Quellengase an Ra-Em zwischen 20 und 150 Milli-Mikrocuries. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 791—92. 3/11. [13/10.*] 1919.) J. Meyer.

Rolland, *Beitrag zur hydrologischen Kenntnis eines Sektors.* Zahlreiche Trinkwasseranalysen in dem Viereck Compiègne—Ressons-sur-Matz—Lassigny—Noyon ergaben einen außerordentlich hohen, auf Verunreinigungen hinweisenden Gehalt an Chloriden (112 mg im Liter) und Nitraten (152 mg) und in scheinbarem Widerspruch damit nur wenig (2 mg) organische Substanz. Anscheinend entstammen die untersuchten Wasserproben einem Grundwasserbecken, das vor langer Zeit verunreinigt worden ist und sich infolge der sehr geringen Neigung des Pariser Beckens nur sehr langsam erneuert, so daß sich die Chloride und Nitrate allmählich auf Kosten der organischen Substanz anreichern. Die an Hand von zwei Skizzen erörterten Bodenverhältnisse der dortigen Gegend wären im allgemeinen einer Verunreinigung des Grundwassers sehr günstig, wenn nicht der Sand von Cuise als reinigendes Filter wirkte. Auf den hohen Calciumgehalt dieser Schicht und die damit verknüpfte Beförderung der Nitrifikation ist es wohl zurückzuführen, daß NH_3 und Nitrite nicht gefunden wurden. Für die chemische Beurteilung des Trinkwassers ergibt sich aus diesen Beobachtungen, daß Chloride, Nitrate und Phosphate auf eine alte, organische Materie, NH_3 und Nitrite auf eine frische Verunreinigung des W. hinweisen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **20**. 314—18. 16/11. 1919.) Richter.

D. Organische Chemie.

Albert Hutin, *Das Äthylidendiacetat.* Nach BOITEAU setzen sich Acetylen u. Essigsäure um nach der Gleichung:

$$C_2H_2 + 2CH_3\cdot COOH = (CH_3\cdot COO)_2\cdot CH - CH_3.$$

Das *Äthylidendiacetat* hat die Eigenschaft, sich in Ggw. gewisser Katalysatoren umzusetzen nach der Gleichung:

$$(CH_3\cdot COO)_2\cdot CH - CH_3 = (CH_3\cdot CO)_2O + CH_3\cdot CHO.$$

(Rev. des produits chim. **22**. 623. 15/12. 1919.) RÜHLE.

E. Ariès, *Die Zustandsgleichung des ameisensauren Äthyls.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 216; C. **1920**. I. 30). Es werden die früher entwickelten und schon auf andere Stoffe angewendeten Formeln zur Berechnung des Drucks des gesättigten Dampfes und der Verdampfungswärme jetzt auch auf das Äthylformiat angewendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 602—5. 6/10. [29/9.] 1919.) J. MEYER.

E. Ariès, *Über die Dichten des gesättigten Dampfes und die Verdampfungswärmen des Propylacetats bei verschiedenen Temperaturen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 216; C. **1920**. I. 30.) Nachdem in den vorhergehenden Unterss. des Vfs. der Exponent n seiner Zustandsgleichung für Fll. berechnet worden war, soll nun die Funktion Γ berechnet werden, mit deren Hilfe man auf Grund der früher abgeleiteten Formeln $\Pi = \tau^{n+2}\cdot\frac{Z}{x}$ und $x = \tau^{n+1}\cdot\Gamma$ den Druck des gesättigten Dampfes erhalten kann. Er setzt $\Gamma = 1 + \frac{(1-\tau)(\tau_0-\tau)}{A + B\tau + C\tau^2}$, wo τ_0 die reduzierte Temp. ist. Es wird gezeigt, daß sich die drei Konstanten A, B und C dieser Gleichung aus drei Verss. berechnen lassen. Für Propylacetat erhält man auf Grund der YOUNGschen Verss. die Werte $A = 0{,}07705$, $B = 2{,}0541$ und $C = -1{,}9532$. Da sich so der Wert für Γ ergibt, kann man mit Hilfe von T_c, P_c und n den Druck des gesättigten Dampfes des Propylacetats berechnen. Die Übereinstimmung mit den von YOUNG beobachteten Werten ist gut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1188—92. 16/6. [10/6.*] 1919.) J. MEYER.

Percy Faraday Frankland und **Frederic Horace Garner**, *Die Rotationsdispersion des Weinsäurebutyl-, -heptyl- und -octylesters.* Die Drehungswerte des Weinsäure-n-butyl-, -n-heptyl- und -n-octylesters wurden innerhalb eines weiten Temperaturbereiches für mehrere Lichtwellenlängen bestimmt. Die erhaltenen Resultate, zusammen mit den von WINTHER, WALDEN u. PATTERSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 149; C. **1913**. I. 1948) für den Methyl-, Äthyl- u. Propylester gefundenen, zeigen, daß die Temperaturdrehungskurven für alle Wellenlängen oberhalb 150° Maxima haben. Die Rotationsdispersionskurven für den Butyl-, Heptyl- und Octylester haben nur bei tieferen Tempp. Maxima. Die Werte für α_D^{100} und $[\alpha]_D^{100}$ zeigen höchste Werte bei dem Propylester, während die Molrotation bis zum Propylester ansteigt und darüber hinaus bei +39,5° praktisch stehen bleibt; das letztere gilt, abgesehen natürlich vom Zahlenwert, für alle Farben. Bei tieferen Tempp. sind der Butyl-, Heptyl- u. Octylester anomal, da die Temp.-Rotationskurven für kürzere Wellen die für längere schneiden; die Dispersionsverhältnisse streben mit wachsender Temp. einem konstanten Werte zu, der für die drei Ester annähernd gleich groß ist. Für alle Tempp. ist die Rotationsdispersion komplex, doch ist die Kurve $1/\alpha$ gegen λ^2 bei höheren Tempp. nur noch wenig gekrümmt.

Experimentelles. *Weinsäure-n-butylester*, F. 22°, $Kp._{18}$ 178°, $D.^{18}{}_4$ 1,0968, $D.^{61,0}{}_4$ 1,0600, $D.^{101,2}{}_4$ 1,0246, $D.^{132,5}{}_4$ 0,9986, $D.^{169,5}{}_4$ 0,9654. — *Weinsäure-n-heptylester*, $C_{18}H_{34}O_6$, F. 35—35,5°, Kp_{12} 228°, $Kp._{14}$ 235°, $D.^{41,0}{}_4$ 0,9985, $D.^{67,1}{}_4$ 0,9776, $D.^{105,3}{}_4$ 0,9473, $D.^{131,1}{}_4$ 0,9283. — *Weinsäure-n-octylester*, $C_{20}H_{38}O_6$, F. 41—42°, $Kp._{14}$

252°, $D.^{54,1}{}_4$ 0,9746, $D.^{73,5}{}_4$ 0,9601, $D.^{100,8}{}_4$ 0,9380, $D.^{135,1}{}_4$ 0,9112. — Von den $[\alpha]_\lambda^t$ können nur die folgenden angeführt werden; in der ersten Zeile stehen die Werte für *t*, in der ersten Spalte die λ-Werte:

	Butylester				Heptylester			Octylester		
	9	72,5	128	165	44,5	100	168	45	112	165
6563	7,68	11,73	12,91	12,99	7,92	9,59	10,06	7,35	9,26	9,41
5893	8,67	13,91	15,53	15,69	9,17	11,43	12,12	8,51	11,06	11,33
5461	9,13	15,44	17,53	17,67	10,03	12,79	13,69	9,29	12,42	12,80
4861	8,7	17,4	20,4	20,60	10,77	14,76	16,20	9,98	14,50	15,04

(Journ. Chem. Soc. London **115**. 636—61. Juni. [13/2.] 1919. Birmingham, Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Anton Skrabal und **Erna Singer**, *Über die alkalische Verseifung des Weinsäureesters.* (Vgl. SKRABAL, MATIEVIC, Monatshefte f. Chemie **39**. 765; C. **1919** I. 1001.) *d-Weinsäuremethylester* wurde in einer Natriumcarbonat-Bicarbonatlsg bei 25° alkal. verseift. Das erste Methyl reagiert dabei 14-mal rascher als das zweite; die auf [OH′] = 1 bezogenen u. für 25° geltenden Konstanten der Stufenreaktion sind $k_1 = 206$ u. $k_2 = 14,7$. — Die Methode der *Verseifung von Estern* mit Alkalicarbonat wurde näher untersucht und an der Hand der Verseifung von *Methylacetat* überprüft. Die aus den Verseifungen mit Natriumcarbonat bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind kleiner als die aus der Verseifung mit Lauge ermittelten. Für Methylacetat ergab sich $k_a = 5,4$ (25°). (Monatshefte f. Chemie **40**. 363—75. 29/11. [10/7.*] 1919. Graz, Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

H. Colin und **A. Chaudun**, *Über die diastatische Inversion der Saccharose. Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Hydrolysengeschwindigkeit.* Die Vff. haben früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1274; C. **1919**. III. 876) gezeigt, daß die Hydrolysengeschwindigkeit einer Zuckerlsg. der Fluidität proportional ist. Da die bei der Zuckerinversion auftretenden Prodd. die innere Reibung der Lsgg. verändern, wie an einigen Verss. gezeigt wird, so kann die Änderung der Hydrolysengeschwindigkeit hierdurch erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 849 bis 852. 10/11. 1919.) J. MEYER.

J.-B. Senderens, *Katalytische Hydrierung der Lactose.* Bei der katalytischen Hydrierung wss.-alkoh. Lsgg. von Lactose unter 74 Atm. bei 130° in Ggw. von Nickel und Nickeloxyd erhielt IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 1710; C. **1913** I. 695) Dulcit und einen nicht krystallisierenden Sirup. Vf. hat die Verss. von IPATJEW in wss. Lsg. wiederholt u. erhielt aus 2 kg Lactose je nach der Aktivität des Katalysators 2—375 g *Dulcit*. FEHLINGsche Lsg. wurde von der Reaktionsflüssigkeit in keinem Falle mehr reduziert, entsprechend einem Übergang von CHO in CH_2OH. Aktive Katalysatoren bewirken neben dieser Reduktion zu einer Verb $C_{12}H_{24}O_{11}$ eine Spaltung zu Glykose und Galaktose, die weiter zu Sorbit, bezw Dulcit reduziert werden. Beim Eindampfen der Mutterlaugen vom Dulcit wurde die Verb. $C_{12}H_{24}O_{11} + H_2O$ erhalten, die Vf. *Lactosit* nennt (vielleicht identisch mit dem *Lactobiotit*, $C_{12}H_{24}O_{11}$, von NEUBERG u. MARX, Biochem. Ztschr. **3**. 539; C. **1907**. I. 1322. Der Ref.). Sehr harte, rhombische Oktaeder von süßem Geschmack, F. 78°. Wird von 100° an sehr langsam wasserfrei, D. 1,43. 3 Tle. lösen sich in 1 Teil k. W.; swl. in A. $[\alpha]_D = +12,2°$ in W. Mol.-Gew. in W. 340. Die Verb., der untenstehende Konstitution zukommt, reduziert FEHLINGsche Lsg. erst

$$HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot \underbrace{CH—[CH(OH)]_2—CH}_{O}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$$

nach der Spaltung mit verd. H_2SO_4, bei der Sorbit und Galaktose entstehen. (C r. d. l'Acad. des sciences **170**. 47—50. 5/1.) RICHTER.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromirhodanide.* Vf. gibt am Beispiel der Rhodanverbb. des Cr, die von ihm ausführlich untersucht worden sind, zum ersten Male eine ausführliche, mit den notwendigen Zahlenkonstanten versehene Beschreibung des chemische Gleichgewichts in einer stark komplexen Salzlsg. und damit der Komplexaffinität.

Das dreiwertige Cr bildet mit H_2O und Rh folgende 7 komplexe Ionen, in denen das W. sukzessive durch Rh ersetzt ist:

1. $Cr\,aq_6^{+++}$ Hexaquochromiion,
2. $Cr\,aq_5\,Rh^{++}$ Monorhodanopentaquochromiion,
3. $Cr\,aq_4\,Rh_2^{+}$ Dirhodanotetraquochromiion,
4. $Cr\,aq_3\,Rh_3$ Trirhodanotriaquochrom,
5. $Cr\,aq_2\,Rh_4^{-}$ Tetrarhodanodiaquochromiation,
6. $Cr\,aq\,Rh_5^{--}$ Pentarhodanoaquochromiation,
7. $Cr\,Rh_6^{---}$ Hexarhodanochromiation.

Der Körper $Cr\,aq_3\,Rh_3$ ist ein Nichtelektrolyt.

Die Existenz des Komplexes 2. und 3. konnte in Lsg. festgestellt werden, doch konnten die entsprechenden Körper nicht in festem Zustande erhalten werden. Sie sind unl. in Ä. Das *Trirhodanotriaquochrom* konnte krystallinisch, wenn auch nicht ganz rein, erhalten werden. In Lsg. ist der Komplex in viel reinerem Zustande verwirklicht. Die molekulare Leitfähigkeit einer 0,1-n. Lsg. der Krystalle betrug bei 0° $\mu = 3{,}87$, während bei dreiwertigen Elektrolyten unter entsprechenden Bedingungen im allgemeinen $\mu = 250-300$ ist. Beim Trocknen im Vakuum halten die sehr hygroskopischen Krystalle 3,2—3,6 Moleküle W. zurück, die offenbar konstitutiv in dem Komplex gebunden sind, ll. in Ä. Der *Tetrarhodanokomplex* konnte in Form der verd. Lsg. der freien Säure erhalten werden, woraus die entsprechenden Salz hergestellt werden konnten, die sich jedoch niemals in festem Zustande isolieren ließen. Chinin u. Strychnin füllen den Komplex aus, doch hat der Nd. wechselnde Zus. Chinolinsalze ergeben einen öligen Nd. Die freie Säure ist l. in Ä., die Salze nicht. Der *Pentarhodanokomplex* wurde in Form eines schön krystallisierenden Chinolinsalzes (unl. in W.) erhalten, aus dem sich die freie Säure und das Na-Salz herstellen ließen. 1 Molekül Krystallwasser ist anscheinend konstitutiv gebunden. Die freie Säure ist l. in Ä., die Salze nicht. Von dem bekannten *Hexarhodanokomplex* erhielt Vf. das Chinolinsalz, das bemerkenswerterweise kein Konstitutionswasser enthält, und das Pyridinsalz. Beide unl. in W. In wss. Lsg. sind alle Chromirhodankomplexe rotviolett gefärbt, und zwar verschiebt sich die Färbung mit steigendem Rh-Gehalt nach Rot und vertieft sich.

Der Teilungskoeffizient zwischen Ä. und W. beträgt bei den l. Komplexen bei gewöhnlicher Temp. $Cr\,aq_3\,Rh_3$ ca. 3,6, $H[Cr\,aq_2\,Rh_4]$ ca. 9,4, $H_2[Cr\,aq\,Rh_5]$ ca. 4, $H_3[Cr\,Rh_6]$ ca. 0,3. Beim Tri- und Tetrarhodanokomplex wurden je nach der Herstellungsweise etwas verschiedene Teilungskoeffizienten erhalten, was dahin deutet, daß es sich hier um Gemische von Stereoisomeren handelt, wie nach der WERNERschen Theorie zu erwarten ist.

Vf. hat die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der einzelnen Komplexe bestimmt, indem die Konz. der Rh-Ionen colorimetrisch durch die beim Zusatz von Eisennitrat auftretende Farbe gemessen wurde. In wss. Lsg. ist die Stabilität des Hexarhodanokomplexes fast unabhängig von der Rk. der Lsg. Die anderen Komplexe sind in saurer Lsg. um so stabiler, je geringer ihr Rh-Gehalt ist, während in alkal. Lsg. ihre Stabilität sich mit abnehmendem Rh-Gehalt vermindert. In Ä. gelöst, ist der Trirhodanokomplex ziemlich stabil, während die Stabilität der anderen Komplexe schnell mit dem Rh-Gehalt abnimmt. Die Komplexe sind lichtempfindlich.

Vf. hat eine Analysenmethode zur Best. der verschiedenen Komplexe aus-

gearbeitet. Zuerst werden der Hexa- und Pentakomplex als Chinolinsalze gefällt, wobei das Verhältnis dieser Komplexe im Nd. durch eine Cr- und Rh-Best. ermittelt wird. Aus dem Filtrat des Chinolin-Nd. werden der Tri- und Tetrakomplex durch Extraktion mit Ä. entfernt, wobei es möglich ist, die beiden Komplexe durch Fraktionierung zu trennen und deren Menge durch zwei Cr-Bestst. zu ermitteln. Schließlich bestimmt man durch Titration in der extrahierten wss. Lsg. das Cr u. Rh, woraus sich der Gehalt an Mono- und Di-Komplex berechnen läßt, wenn der Gehalt an Hexaquokomplex bekannt ist. Diesen letzteren ermittelt man durch Fällung mit $KHSO_4$ und A. als Chromalaun.

Die Cr-Rh-Komplexe bilden sich langsam in Lsgg., die das Hexaquochromiion und das Rh-Ion enthalten. Bei gewöhnlicher Temp. ist der stabile Zustand wahrscheinlich erst nach einigen Jahren erreicht. Vf. hat das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Komplexen und dem Rh-Ion in wss. Lsg. bei 50° für 10 Lsgg. zahlenmäßig bestimmt. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit konnten die Ergebnisse der chemischen Analyse bestätigt werden. Aus den Gleichgewichtskonstanten konnte in bekannter Weise die Affinität zwischen dem Cr-Atom und dem Rh-Ion in n. Lsg. berechnet werden; sie beträgt für die erste Rh-Gruppe + 3710 cal., für die letzte —570 cal.

Schließlich wird die Abhängigkeit der Komplexität von der Konz. des Rh-Ions graphisch dargestellt, so daß es möglich wird, das Gleichgewicht in einer Lsg. zu berechnen, wenn man die Konz. des Cr und des Rh kennt. (Det kong. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd. 7. Rakke 12. 4. 66 Seiten 1915. [1914.] Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ. Sep. v. Vf.) Günther.

Niels Bjerrum und **Aage Kirschner**, *Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan mit einem Anhang über das Goldchlorid.* Die Vff. haben die Rhodanverbb. des Au untersucht als Vertreter von stark komplexen, aber wenig beständigen Salzen, und weil sie Unterss. über die Umwandlungen der verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalles ineinander erlauben. Die Unterss. über das Verhalten des Aurirhodanids führten dazu, in diesen Lsgg. die Existenz des freien Rhodans anzunehmen. *Kaliumaurirhodanid*, $KAuRh_4$. Darst. nach Cleve (Journ. f. prakt. Ch. **94**. 14), swl. in W. Löslichkeitsprodukt $6 \cdot 10^{-5}$ in 1,4 ion-normaler Lsg. — *Ammoniumaurirhodanid*, NH_4AuRh_4. Darst. NH_4Rh, in W. gel., wird mit einer salzsauren Lsg. von $AuCl_3$ (mit 0,4% Au) gefällt. Rotgelb. — *Natriumaurirhodanid*, $NaAuRh_4$. Darst.: Verd. Lsg. von $NaRh \cdot 2H_2O$ wird mit 0,1-n. Wasserstoffaurichlorid unvollständig gefällt. Rubinrote Nadeln. Löslichkeitsprodukt $5 \cdot 10^{-4}$ in 2,2 ion-normaler Lsg. — *Wasserstoffaurirhodanid*, $HAuRh_4 \cdot 2H_2O$. Darst.: $NaRh \cdot 2H_2O$ wird in verd. H_2SO_4 gel., mit Wasserstoffaurichloridlsg. (10% Au) vermischt u. die Mischung ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 im Vakuum eingedampft (20°), wobei die Säure sich ausschied. Dunkelrote Krystalle. In reinen Lsgg. ist das Aurirhodanid hauptsächlich als Tetrarhodanoauriation, $AuRh_4^-$, vorhanden. Die Komplexitätskonstante dieses Ions $K_{Rh} = \frac{[AuRh_4]}{[Au^{+++}] \cdot [Rh^-]^4}$ ist $10^{17,7}$ mal größer als die des Tetrachloroauriations. Das Tetrarhodanoauriation ist stark rotbraun gefärbt. Bei $\lambda = 578\ \mu\mu$ ist sein molarer Extinktionskoeffizient 108. Bei Rhodanionenkonzz. größer als 0,2 sind Penta- und Hexarhodanoauriationen in bedeutender Menge vorhanden, deren Komplexitätskonstanten sind:

$$K_{AuRh_5} = \frac{[AuRh_5^{--}]}{[AuRh_4] \cdot [Rh]} = 1{,}0; \quad K_{AuRh_6} = \frac{[AuRh_6^{---}]}{[AuRh_5^{--}] \cdot [Rh]} = 1{,}1.$$

Färbung stärker als bei Tetrakomplexen. Molarer Extinktionskoeffizient des Pentakomplexes ca. 218 und des Hexakomplexes ca. 248 bei $\lambda = 578\ \mu\mu$. Bei

kleinen Rhodanionen- und H^--Ionenkonzz. scheint das Tetrarhodanoauriation einer Hydrolyse nach folgender Gleichung zu unterliegen:

$$AuRh_4^- + H_2O = AuRh_3(OH)^- + H^+ + Rh^-,$$

doch ist die Hydrolyse selbst bei $[H^+]\cdot[Rh^-] = 0{,}01$ noch kaum größer als 20%. Das Tetrarhodanoauriation ist dissoziiert in Dirhodanoauriation und *freies Rhodan* nach der Gleichung $AuRh_4^- = AuRh_2^- + Rh_2$, wobei $K = 1{,}49 \cdot 10^{-4}$ ist (bei 18°). Das freie Rhodan, Rh_2, ist als ein zwischen Br u. J liegendes, farbloses, zusammengesetztes Halogen aufzufassen. Es wird aus Rhodaniden von Br frei gemacht, und macht selbst momentan J aus Jodiden frei. Es ist äußerst unbeständig und wird in wss. Lsg. hydrolysiert:

$$3Rh_2 + 4H_2O = 5H^+ + 5Rh^- + HCN + H_2SO_4.$$

Dieser Bruttoprozeß ist das Resultat folgender 4 Partialprozesse: 1. $Rh_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Rh^- + HRhO$; 2. $HRhO \longrightarrow H^+ + Rh^- + HRhO_2$; 3. $HRhO + HRhO_2 \longrightarrow H^+ + Rh^- + HRhO_3$; 4. $HRhO_3 + H_2O \longrightarrow HCN + H_2SO_4$.

Der 2. Partialprozeß bestimmt durch einen langsamen Verlauf die Reaktionsgeschwindigkeit, für die die Gleichung gilt:

$$\frac{d[Rh_2]}{dt} = -k'[HRhO]^2 = -k \cdot \frac{[Rh]^2}{[H^+]^2 \cdot [Rh^-]^2};$$

k ist ca. 5 bei 18°.

Dirhodanoauroatsäure, *$HAuRh_2$*. Darst.: Aurirhodanid wird mit Sulfit reduziert, die Lsg. angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Ä. erhält man die Säure als zersetzliches Öl. — *Kaliumaurorhodanid*, *$KAuRh_2$*. Darst.: KRh-Lsg. wird mit 0,5 molarem Wasserstoffaurichlorid in kleinen Portionen versetzt, wobei jede Portion mit konz. $NaSO_3$-Lsg. entfärbt wird. Ansäuern und Ausäthern. Die äth. Schicht wird mit $KHCO_3$ im Überschuß versetzt, wobei Kaliumaurorhodanid gemischt mit Bicarbonat ausfällt. Aus der Mischung wird das Rhodanid mit A. extrahiert. Feine, weiße Nadeln, ll. in A., swl. in Ä. In W. l. unter Zers. — *Ammoniumaurorhodanid*, *NH_4AuRh_2*. Darst.: Ähnlich wie K-Salz. Weiß, krystallinisch. Frisch dargestellt ll. in Ä., getrocknet swl. in Ä., ll. in A., ll. in W. unter schwacher Zers. Die Komplexitätskonstante des Dirhodanoauroations, $AuRh_2^-$, das in den wss. Lsgg. dieser Salze vorhanden ist, ist $10^{22,4}$ mal kleiner als die des entsprechenden Cyanions. — *Monamminoaurorhodanid*, *$AuNH_3Rh$*. Darst.: Durch Einw. von NH_3 auf Dirhodanoauroate in reversibler Rk. Unbeständig, lichtempfindlich, von W. zers., swl. in wasserfreiem Ä. und A.

Die Best. von Aurirhodanid neben Aurorhodanid kann durch Titrierung mit Sulfit bis zur Farblosigkeit ausgeführt werden, da das Dirhodanauroation farblos ist. — Aurirhodanid wird in Lsg. durch Autoreduktion nach folgender Gleichung in Aurorhodananid umgewandelt:

$$3AuRh_4^- + 4H_2O = 3AuRh_2^- + 5H^+ + 5Rh^- + HCN + H_2SO_4.$$

Die Ggw. von H- und Rh-Ionen und von Aurorhodanid wirkt auf diese Rk. verlangsamend ein. Die Autoreduktion wird durch die Unbeständigkeit des durch die Dissoziation des Aurirhodanids entstandenen freien Rhodans verursacht. Die Die Vff. konnten ihren zeitlichen Verlauf aus der Dissoziationskonstante des Aurirhodanids und aus der Zersetzungsgeschwindigkeit des Rh_2 berechnen. — Eine Lsg. von Aurorhodanid scheidet unter B. von Aurirhodanid Au aus in der reversiblen Rk.: $3AuRh_2^- = 2Au + AuRh_4^- + 2Rh^-$, deren Gleichgewichtskonstante ca. 33 beträgt. Die Geschwindigkeit der reziproken Rk. nimmt mit abnehmender Rh- und H-Ionenkonzentration zu. Die Ggw. von Au-Pulver beschleunigt katalytisch. Autoreduktion und Au-Ausscheidung bewirken zusammen, daß Lsgg. von Goldrhodanid allmählich alles Au metallisch ausscheiden.

In einer salzsauren Lsg. von Wasserstoffaurichlorid ist das Au hauptächlich

als Tetrachloroauration $AuCl_4^-$, vorhanden. Dieses Ion ist in reinen Lsgg. folgendermaßen hydrolysiert: $AuCl_4^- + H_2O = AuCl_3(OH)^- + H^+ + Cl^-$. Die Gleichgewichtskonstante hat den Wert $0,55 \cdot 10^{-4}$.

Die Vff. haben folgende Normalpotentiale bestimmt (bei ca. 18°):

Elektrodenreaktion:	Normalpotential $_oE_h$:
1. $Au + 2Rh^- = AuRh_2^- + \Theta$	0,689 Volt
2. $AuRh_2^- + 2Rh^- = AuRh_4^- + 2\Theta$	0,645 „
3. $Au + 4Rh^- = AuRh_4^- + 3\Theta$	0,660 „
4. $Au + 4Cl^- = AuCl_4^- + 3\Theta$	1,001 „
5. $2Rh^- = Rh_2 + 2\Theta$	0,769 „

Der von ABEGG und CAMPBELL (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 440) angegebene Wert 1,5 für das Normalpotential Gold-Auroion ist unzuverlässig, da bei der Messung von Goldelektrodenpotentialen in starker, mit Aurooxyd gesättigter HNO_3 nur das Oxydationspotential der HNO_3 gemessen wird. (Det Kong. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd. 8. Rakke 5, 1. 76 Seiten. 1918. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ. d. tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule. Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

André Kling, D. Florentin, A. Lassieur und **R. Schmutz**, *Darstellung von chlorierten Chlorameisensäuremethylestern.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1166; folg. Ref.) Bei gemäßigter Chlorierung von Chlorameisensäuremethylester, erhalten aus Methylalkohol und Phosgen bei möglichst niedriger Temp., am Licht entsteht fast ausschließlich *Chlorameisensäuremonochlormethylester*, der von etwas beigemengtem Dichlorester kaum getrennt werden kann. Bei weiter getriebener Chlorierung entsteht zunächst der *Chlorameisensäuredichlormethylester* und schließlich *Perchlormethylformiat.* Dieselben Prodd. entstehen, wahrscheinlich neben etwas *Ameisensäuredichlormethylester*, bei der Chlorierung von Methylformiat am Licht. Die *Verb.* $C_4H_3O_4Cl_5 = ClCH_2 \cdot O \cdot CCl{<}^{O}_{O}{>}CCl \cdot O \cdot CHCl_2$, die HENTSCHEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 104. 470) bei der Chlorierung von Chlorameisensäuremethylester erhalten haben wollte, existiert nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1046 bis 1047. 1/12. [17/11.*] 1919.) RICHTER.

André Kling, D. Florentin, A. Lassieur und **R. Schmutz**, *Eigenschaften der chlorierten Chlorameisensäuremethylester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1046; vorst. Ref.) *Chlorameisensäuremonochlormethylester*, $ClCO_2 \cdot CH_2Cl$. Das reinste Prod., das erhalten werden konnte, enthielt noch 9% Dichlorester. Farblose, bewegliche Fl., die zu Tränen reizt und erstickend riecht. $Kp._{700}$ 106,5—107°; $Kp._{100}$ 52,5—53°; $D.^{15}$ 1,465. Wird durch W. in Formaldehyd, CO_2 und HCl gespalten. Wasserfreies $FeCl_3$ u. $AlCl_3$ zersetzen bei 70° unter B. von Phosgen. Mit Natriumphenolat entsteht *Phenylchlormethylcarbonat*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$. Fl. von phenolartigem Geruch; $Kp._{13}$ 122—124°; $D.^{23}$ 1,255. — *Chlorameisensäuredichlormethylester*, $ClCO_2 \cdot CHCl_2$. Gleicht in den allgemeinen Eigenschaften der vorhergehenden Verb. $Kp._{700}$ 110—111°; $Kp._{100}$ 54—55°; $D.^{15}$ 1,560. Wird durch W. zu CO, CO_2 u. HCl hydrolysiert. Reagiert mit Natriumphenolat unter B. von *Phenyldichlormethylcarbonat.* Fl. F. 14,5°; $Kp._{14}$ 124—125°; $D.^{15}$ 1,34. — *Perchlormethylformiat*, $ClCO_2 \cdot CCl_3$. Reizt kaum zu Tränen, riecht aber sehr erstickend. Zerfällt bei der Siedetemp. in geringem Betrage in Phosgen. $Kp._{750}$ 127°; $Kp._{50}$ 49°; $D.^{15}$ 1,653. Verhält sich wie Phosgen („Diphosgen"). Die Hydrolyse liefert CO_2 und HCl. Mit Anilin in wss. Lsg. entsteht *symm. Diphenylharnstoff.* Wird durch $FeCl_3$ und $AlCl_3$ katalytisch in CCl_4 und CO_2 gespalten. Reagiert mit Natriumphenolat unter B. von *Phenyltrichlormethylcarbonat.* Krystalle; F. 66°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1166—68. 15/12. [1/12.*] 1919.) RICHTER.

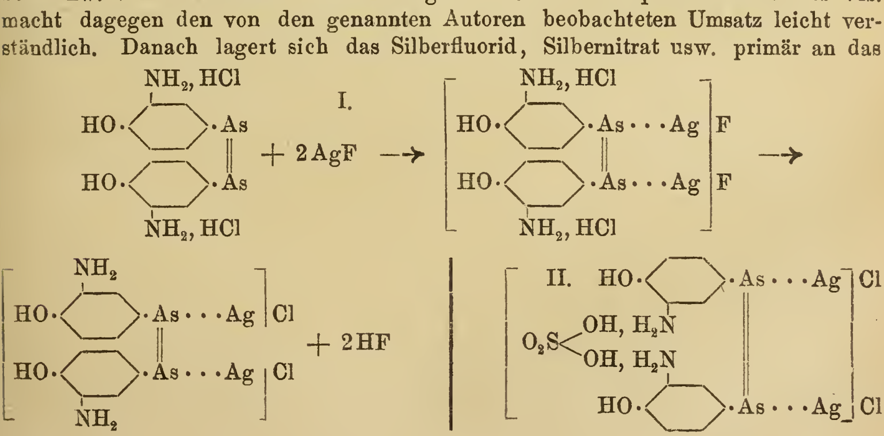
V. Grignard, G. Rivat und **Ed. Urbain**, *Untersuchungen über die Chlorierung*

von Ameisensäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1143; folgendes Ref.; Kling, Florentin, Lassieur, Schmutz, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1046. 1166; C. **1920**. I. 417). Bei der Chlorierung von Chlorameisensäuremethylester nach Kling, Florentin, Lassieur und Schmutz, die in Bleikammern bei 140—150° im Bogenlicht ausgeführt wird, gelangt man über einen Chlorgehalt von 65,5% nicht hinaus, während Perchlormethylformiat 71,7% erfordert. Die Chlorierung von Ameisensäuremethylester u. Chlorameisensäuremethylester führt zu denselben Prodd.; das nach den Angaben von Delépine im ersten Fall als Nebenprod. entstehende, namentlich in Ggw. von Fe unbeständige *Dichlormethylformiat*, $HCO_2 \cdot CHCl_2$, wird nach den Vff. bei fortschreitender Chlorierung vollständig umgewandelt. Auch bei schwachem, diffusem Licht kann man entgegen Hentschel (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 100) bei 75° Chlorameisensäuremethylester in *Chlorameisensäuremonochlormethylester* verwandeln. Die letzte Phase der Chlorierung wird nach Kling mit Bogenlicht, nach den Vff. auch mit Auerlicht nur mit äußerster Langsamkeit erreicht. Dagegen erhält man mit Quarzquecksilberlicht bei 80° leicht Prodd. von 80—90% *Perchlormethylformiat.* Überschreitet man die Temp. von 112°, so verlangsamt sich die Rk. und wird bei 117° durch den Zerfall von Perchlormethylformiat in Phosgen begrenzt. Es wurde versucht, die Rk. durch Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, $FeCl_3$, $SbCl_5$, $CuCl_2$ oder Schwefel zu katalysieren. Positiv wirken $FeCl_3$ und $SbCl_5$; sobald aber eine gewisse Konz. erreicht ist, tritt Zerfall unter B. von viel Chlf. ein, wohl nach der Gleichung: $ClCO_2 \cdot CHCl_2 = CO_2 + CHCl_3$; CCl_4 wird hierbei nicht gebildet. Mit Schwefel scheint man ebenfalls nicht über den Dichlorester hinauszugelangen. Fe und Pb sind in der Fl. ohne erheblichen Einfluß, bedecken sich jedoch im Dampf mit katalytisch wirksamen Chloriden, die sich in der Fl. lösen und die Beendigung der Rk. auch in Glasgefäßen unmöglich machen. Zur Darst. von Perchlormethylformiat im Großen benutzt man Steinzeuggefäße nach Art der Chlorentwickler, auf deren große Öffnung eine dünnwandige Glasglocke mit einer Westinghouse-Cooper-Hewittlampe aufgesetzt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1074—77. 8/12. [24/11.*] 1919.) Richter.

V. Grignard, G. Rivat und **Ed. Urbain**, *Über die Chlorderivate von Methylformiat und Methylcarbonat* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1074; vorst. Ref.). Da der technische, aus Methylalkohol und Phosgen erhaltene Chlorameisensäuremethylester bis zu 25% Methylcarbonat enthält, finden sich neben seinen Chlorierungsprodd. auch solche des Methylcarbonats. — *Chlorameisensäuremonochlormethylester*, $ClCO_2 \cdot CH_2Cl$. Das erhaltene Prod. enthielt noch 6% Dichlorester und 2% Methylcarbonat. Kp. 106,5°; $D.^{14}$ 1,456; $n_D^{22} = 1,42857$. — *Chlorameisensäuredichlormethylester*, $ClCO_2 \cdot CHCl_2$. Bei der Chlorierung in Bleikammern im ultravioletten Licht gelangt man über 65,5% Cl nicht hinaus ($ClCO_2 \cdot CHCl_2 = 65,1\%$); unter diesen Bedingungen verschwindet $ClCO_2 \cdot CH_2Cl$ fast völlig, vom Trichlorester trennt man durch Rektifikation. Das so gewonnene Prod. enthielt nur 2,5% Monochlorester. Erstickend riechende, zu Tränen reizende Fl. Kp. 111°; $Kp._{62}$ 46°; $D.^{17}$ 1,558; $n_D^{22} = 1,44322$. — *Perchlormethylformiat*, $ClCO_2 \cdot CCl_3$. Frei von Hexachlorcarbonat durch direkte Chlorierung von Methylformiat. Reizt weniger zu Tränen, riecht aber erstickender als die vorhergehenden Verbb. $Kp._{748}$ 125—126°; $D.^{15}$ 1,644; $n_D^{22} = 1,45664$. — *Trichlormethylcarbonat.* Bei vorsichtiger Chlorierung von technischem Chlorameisensäuremethylester am diffusen Licht. Fl. Kp. 138°; $D.^{22,5}$ 1,297; $n_D^{22} = 1,41160$. — *Unsymm. Dichlormethylcarbonat.* Durch Veresterung von Chlorameisensäuredichlormethylester; Ausbeute 90%. Fl. von aromatischem, etwas stechendem Geruch. $Kp._{18}$ 48—49°; zers. sich bei gewöhnlichem Druck schon unterhalb 150° merklich; $D.^{17}$ 1,412; $n_D^{22} = 1,42852$. Bei der Hydrolyse mit Alkalien entstehen Ameisensäure, CO und HCl. — *Chlormethyl-*

dichlormethylcarbonat, $ClCH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot CHCl_2$. Etwas stechend riechende Fl. Kp. 177 bis 179°; $Kp._{45}$ 96°; $D.^{18}$ 1,553; n_D^{22} = 1,45414. Liefert bei der Hydrolyse CH_2O, CO und CO_2. Wahrscheinlich identisch mit der *Verb.* $C_8H_9O_8Cl_7$ von HENTSCHEL. — *Methyltrichlormethylcarbonat*, $CH_3\cdot O\cdot CO_2\cdot CCl_3$. Durch Veresterung von Perchlormethylformiat. Stark zu Tränen reizende Fl. Kp. 161—163°; $Kp._{16}$ 59,5—60°; $D.^{17}$ 1,525; n_D^{22} = 1,44964. Wird durch k. Soda nicht merklich hydrolysiert. Spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck etwas Phosgen ab. — *Tetrachlormethylcarbonate.* Bei der Chlorierung von industriellem Chlorameisensäuremethylester. Dickliche Fll. von schwach aromatischem, stechendem, etwas an Phosgen erinnerndem Geruch. Frakt. I $Kp._{19}$ 83°; $D.^{18}$ 1,626; n_D^{22} = 1,46192. Frakt. II $Kp._{20}$ 93—94°; $D.^{18}$ 1,634; n_D^{22} = 1,46421. — *Hexachlormethylcarbonat*, $CO(O\cdot CCl_3)_2$. Krystalle, F. 79°. Riecht anfangs ätherisch, später nach Phosgen. Leicht flüchtig ohne Zers.; geht mit flüchtigeren Fll. leicht über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1143—47. 15/12. [8/12.*] 1919.) RICHTER.

P. Karrer, *Die Konstitution der Arsenometallverbindungen.* In einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1634; C. **1915**. II. 1069) hat Vf. nachgewiesen, daß in den Arsenometallverbb. die Metalle komplex gebunden sind, und daß von 1 Mol. Diaminodioxyarsenobenzol im Maximum 2 Mol. Metallsalz addiert werden. Die Konstitution dieser Komplexsalze wurde so aufgefaßt, daß das Metall direkt an den Arsenatomen verankert wäre, entsprechend dem allgemeinen Schema: $\begin{bmatrix} R\cdot As\cdots Me \\ \| \\ R\cdot As\cdots Me \end{bmatrix}\begin{matrix} X \\ X \end{matrix}$. Demgegenüber vertreten neuerdings BINZ, BAUER u. HALLSTEIN die Ansicht, die Bindung des Metalls in den Arsenometallkomplexsalzen erfolge nicht durch die Arsenatome, sondern durch die salzbildenden Amino- u. Hydroxylgruppen. Die genannten Autoren vermuten, daß z. B. in den Salvarsanmetallkomplexsalzen das Metall den Wasserstoff der Phenolgruppe substituiert. Vf. schließt die Möglichkeit einer solchen Substitution aus, da Körper dieser Art, ähnlich wie Metallbeizen, in Alkali nicht l. sein könnten, ohne daß das Metall als Hydroxyd, resp. Oxyd abgespalten würde. Unter Zugrundelegung der WERNERschen Komplextheorie wird aber die Alkalilöslichkeit der Metallsalvarsane verständlich. Sie können sich lösen dank der freien Phenolgruppen. Die Annahme BINZs, BAUERs und HALLSTEINs, daß in wss. Lsg. die Rk. des Silbersalzes mit dem Salvarsan derart verlaufe, daß der Wasserstoff der Salzsäure durch das Silber substituiert wird, widerlegt Vf. mit der Begründung, daß die Substitution des Wasserstoffs einer Säure, welche mit einem Amin zum Ammoniumsalz vereinigt ist, durch Metall bei Einw. von Metallsalzen ohne Analogie wäre. Die Komplexsalzformel des Vfs. macht dagegen den von den genannten Autoren beobachteten Umsatz leicht verständlich. Danach lagert sich das Silberfluorid, Silbernitrat usw. primär an das

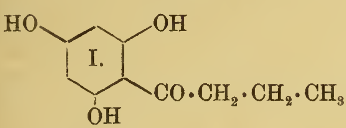


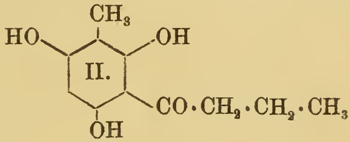
Komplexsalz an; nachher findet zwischen dem ionogenen Fluor-, resp. Nitratrest und dem vorhandenen Chlorwasserstoff, jedenfalls weil das Chlorid schwerer l. ist, Umsatz statt, wie es Schema I. veranschaulicht. Es erfolgt also nicht Substitution, sondern Addition. Endlich weist Vf. noch auf eine andere bemerkenswerte Beobachtung hin. Die wss. Lsg. des Additionsprod. von Silbernitrat an Salvarsan gibt ganz analog wie die anderen aminosubstituierten Arsenoverbb. ein unl. Sulfat. Das ausgefällte Sulfat des Silbersalvarsans enthält aber nicht allein Schwefelsäure, sondern außerdem noch Chlor, und zwar 1 Mol. H_2SO_4 und 2 Atome Cl. Erstere dient ohne Zweifel zur Neutralisierung der Aminogruppen, da es ja ein Charakteristikum der Aminoarsenoverbb. ist, unl. Sulfate zu bilden. Die beiden Chloratome werden vermutlich den ganzen basischen Komplex absättigen, wie dies durch Schema II. dargestellt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2319—24. 13/12. [3/11.] 1919. Zürich, Chem. Lab. der Univ.) Wege.

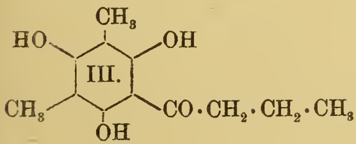
P. Karrer, *Über Oxycarbonylverbindungen. II. Synthetische Versuche in der Filixgruppe.* (I. s. Helv. chim. Acta **2**. 89; C. **1919**. III. 260.) Vf. versuchte, durch Synthese Verbb. aufzubauen, die ähnliche Konstitution und vielleicht auch ähnliche pharmakologische Wrkg. aufweisen würden, wie die von Böhm (Liebigs Ann. **318**. 230; C. **1901**. II. 1342) untersuchten Filixpräparate. Bei diesen Verss. war zu berücksichtigen, daß alle bekannten Bandwurmmittel, mit Ausnahme der Granatwurzelalkaloide, Buttersäure oder Isobuttersäurederivate sind, ferner daß die vielen Kernmethylgruppen in der Filicinsäure, im Aspidinol usw. die therapeutische Wrkg. voraussichtlich ungünstig beeinflussen. Zur Darst. von Filixkörper ähnlichen Prodd. wurde die Ketonsynthese von Hösch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1122; C. **1915**. II. 598) benutzt: Einw. von Nitrilen auf Phenol bei Ggw. von HCl-Gas und Verkochen der Chlorhydrate der Ketimide mit W. zu den entsprechenden Ketonen. Durch Einw. von Buttersäure- und Isobuttersäurenitril auf Phloroglucin, Methylphloroglucin u. Dimethylphloroglucin wurde Phlorbutyrophenon (I.), Methylphlorbutyrophenon (II.), 1,3-Dimetbylphlorbutyrophenon (III.), Phlorisobutyrophenon (IV.), Phlorbutyrophenonmethyläther (V., VI.), Isoaspidinol (VII.) hergestellt. Behandelt man Phlorbutyrophenon, Methylphlorbutyrophenon und Phlorisobutyrophenon in alkal. Lsg. mit Formaldehyd, so findet Kondensation zu Diphenylmethan- u. Triphenylmethanderivaten statt. Aus Methylphlorbutyrophenon entsteht Methylendi[methylphlorbutyrophenon] = VIII., das ganz analog konstituiert ist wie Albaspidin und Flavaspidinsäure. Komplizierter verläuft die Kondensation zwischen CH_2O und Phlorbutyrophenon und Phlorisobutyrophenon. Auch hier entstehen als Zwischenprodd. die Verbb. IX. und X. Der Formaldehyd kondensiert sich aber mit diesen Körpern weiter. Nach früheren Unterss. von Straub (Arch. f. exp. Path. u. Ther. **48**. 1; C. **1902**. II. 469) und Böhm nimmt die Wirksamkeit der Filixkörper auf Würmer mit der verstärkten Kondensation zu. Beim synthetischen Phlorbutyrophen ist die Sache nach Unterss. von Straub umgekehrt, die einfachen Phlorbutyrophenone und Phlorisobutyrophenone wirken stärker als die Methylendiphlorbutyrophenone. Die Isobuttersäurederivate wirken stärker als die Buttersäurederivate.

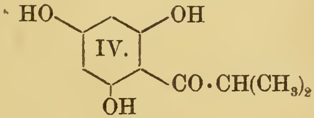
Experimenteller Teil. *Phlorbutyrophenon*, $C_{10}H_{12}O_4$ (+ $1H_2O$) = I. B. In 10 g Phloroglucin in absol. Ä., vermischt mit 8 g Buttersäurenitril u. 4 g wasserfreiem $ZnCl_2$, wird 3—4 Stdn. HCl eingeleitet. Das abgeschiedene Ketimid wird mit W. verkocht. Nadeln aus W. (mit 1 Mol. H_2O, das bei 110° entweicht); F. 179 bis 180°; ll. in A., Ä.; schwerer l. in h. W.; swl. in k. W.; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Phlorbutyrophenon kuppelt mit Diazoniumsalzen, resp. Diazoaminoverbb. zu Azofarbstoffen. Das Kupplungsprod. mit Diazoaminobenzol ist der *Farbstoff* $C_{22}H_{20}O_4N_4$; orange Krystalle aus Alkohol; F. 136—137°; zwl. in verd. NaOH, HCl fällt den Farbstoff wieder aus. — *Phlorisobutyrophenon* = IV. B. analog mit Isobuttersäurenitril; Nadeln; F. 177—178° (mit 1 Mol. H_2O). —

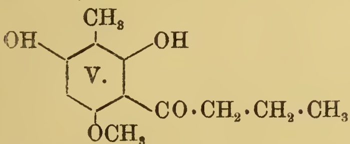
Methylphloroglucin (vgl. Böhm, Liebigs Ann. **302**. 174). 43,2 g Phloroglucin in 2 Liter W. werden mit 100 ccm HCl (1,12) u. 13 ccm 35°/₀ig. Formollsg. versetzt. Das ausgeschiedene Hexaoxydiphenylmethan wird mit 250 ccm 15°/₀ig. NaOH und 100 g Zinkstaub 1/2 Stde. gekocht. Nach vollendeter Reduktion wird abgesaugt, das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Nach Dest. des Ä. bleibt ein aus Phloroglucin und Methylphloroglucin bestehender Rückstand zurück. Man krystallisiert aus 40—50 ccm W. Das ll. Methylphloroglucin bleibt in Lsg. — *Methylphlorbutyrophenon*, $C_{11}H_{14}O_4$. B. analog der Verb. I. aus Methylphloroglucin u. Butyronitril; Nadeln aus W. (mit 1 Mol. H_2O); schwerer l. in W. als Phlorbutyrophenon; gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine Violettfärbung; F. 154—155°. — *1,3-Dimethylphlorbutyrophenon*, $C_{12}H_{16}O_4$ = III. B. analog aus Dimethylphloroglucin; Nadeln aus W.; gibt mit $FeCl_3$ gelbbraune Farbenrk.; F. 140°. Kuppelt nicht mit Diazobenzol. — *Phlorbutyrophenonmethyläther*, $C_{11}H_{14}O_4$ = V. und VI. B. analog aus Phloroglucinmethyläther, Buttersäurenitril usw. Durch fraktionierte Krystallisation aus W. und Lg. gelang es, das Rohprod. in die beiden Isomeren zu trennen. Das in W. leichter l. Keton hat den F. 130°; weiße Nadeln; mit $FeCl_3$ Braunrotfärbung.

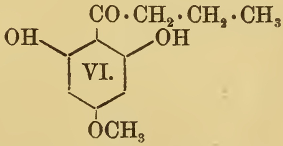

I.

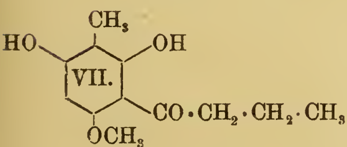

II.

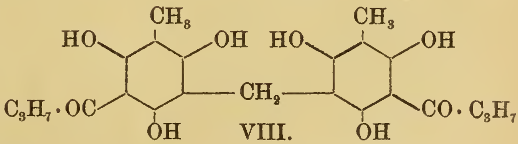

III.

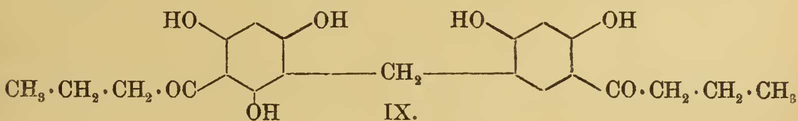

IV.

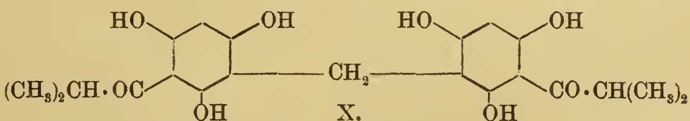

V.


VI.


VII.


VIII.


IX.


X.

Diese Form ist die in Lg. schwerer l. Das in W. schwerer l. Isomere hat den F. 113°; gelbliche Blättchen, gibt mit $FeCl_3$ ebenfalls Braunrotfärbung; ist in Lg. leichter l. Das Keton vom F. 113° ist wahrscheinlich das p-Isomere, dasjenige vom F. 130° das o-Isomere. — *Isoaspidinol*, $C_{12}H_{16}O_4$ = VII. B. analog aus Methyl-

phloroglucin-p-methyläther, Butyronitril etc.; Nadeln aus Lg.; F. 151,5°. Kann sublimiert werden; die $FeCl_3$-Rk. ist braunrot. — *Methylendi[phlorbutyrophenon]*, $C_{21}H_{24}O_8$ = IX., erhalten durch $^1/_4$-stdg. Stehenlassen von 19,6 g Phlorbutyrophenon in 1 l W. + 200 ccm 2 n. NaOH mit 4,3 ccm 35%ig. Formaldehydlsg. u. Ansäuern mit HCl; amorph; F. 200—215°. — *Methylendi[phlorisobutyrophenon]* = X.; amorph. Ist wahrscheinlich wie IX. ein Gemenge. — *Methylendi[methylphlorbutyrophenon]*, $C_{23}H_{28}O_8$ = VIII. B. analog aus Methylphlorbutyrophenon; Nadeln aus verd. A.; F. 212°. (Helv. chim. Acta 2. 466—81. 1/10. [3/7.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich u. GEORG SPEYER-Haus, Frankfurt a. M.) SCHÖNFELD.

F. Knoop, *Physiologische Adrenalinbildung und Phenylserinsynthese, eine Erwiderung auf die Arbeit von K. Rosenmund und H. Dornsaft.* Die Auffassung ROSENMUNDs und DORNSAFTs, daß das von ihnen dargestellte *Dioxyphenylserin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1734; C. **1920**. I. 9) als Zwischenprod. bei der B. des *Adrenalins* im tierischen Körper in Betracht käme, widerspricht der bisher gewonnenen Erkenntnis des physiologischen Abbaues von Säuren und Aminosäuren. α-Aminosäuren gehen im menschlichen Organismus unter Eintritt von 1 Atom O und Abspaltung von NH_3 in α-Ketonsäuren über, die ihrerseits durch Aufnahme eines weiteren Atoms O und CO_2-Abspaltung zu Fettsäuren abgebaut werden, die ein C-Atom weniger enthalten. Aus Phenylalanin, dem Ausgangskörper der genannten Autoren für die B. des Adrenalins, entsteht also über Phenylbrenztraubensäure Phenylessigsäure, nicht aber β-Phenylpropionsäure, wie ROSENMUND und DORNSAFT annehmen. Selbst wenn Phenylpropionsäure entstände, so würde diese sicher nicht in Phenylessigsäure übergehen; denn die physiologische Oxydation greift stets nur am β-C-Atom an, so daß sich aus β-Phenylpropionsäure Benzoesäure, nicht aber Phenylessigsäure bildet, und diese, da sie keine β-Methylengruppe enthält, auch sicher nicht in Phenylglyoxylsäure übergeführt wird, wie die genannten Vff. behaupten. — Ebenso wie ROSENMUND und DORNSAFT bei der Darst. des Dioxphenylserins durch Anlagerung von Ammoniak an Dioxyphenyloxyacrylsäureester auf Schwierigkeiten stießen, gelang Vf. auch nicht die Darst. des N-Methylphenylserins aus Methylamin und β-Phenyl-α-chlormilchsäure. Es entstand ein Körper, der durch Oxydation mit Permanganat α-Methylaminphenylessigsäure ergab. Die Hydroxylgruppe der substituierten Milchsäure hatte also ihren Platz gewechselt, und das erhaltene Prod. war β-Phenyl-β-methylamino-α-oxypropionsäure. Die Entstehung dieser Substanz ist wohl nur durch intermediäre B. von Phenylglycidsäure zu erklären, die N in β anlagert. Ein Vers., die Glycidsäurebildung durch Schutz der Hydroxylgruppe zu verhindern, hatte keinen Erfolg. Die Phenyl-α-chlor-β-acetylmilchsäure spaltete mit Methylamin die Acetylgruppe ab und lieferte das gleiche Prod. — *β-Phenyl-β-methylamino-α-oxypropionsäure* aus β-Phenyl-α-chlormilchsäure und der 6fachen Menge 30%ig. wss. Methylamins. $^1/_2$ cm lange Prismen aus W., die sich bei 250° langsam bräunten und bei 272° sich völlig zersetzten. — *α-Phenyl-α-methylaminessigsäure* durch Oxydation von β-Phenyl-β-methylamino-α-oxypropionsäure mit Bariumpermanganat in n.-Säure. Zugespitzte Prismen aus h. W., die bei 270° sublimierten. — *β-Phenyl-α-chlor-β-acetylmilchsäure* aus β-Phenyl-α-chlormilchsäure und Acetylchlorid. Kurze, derbe Prismen aus Eg. bei Wasserzusatz. F. 131°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2266—69. 13/12. [5/11.] 1919. Freiburg i/B., Physiol.-chem. Institut der Universität.) WEGE.

C. Marie, R. Marquis und **Birckenstock**, *Über die elektrolytische Reduktion der Phenylessigsäure.* Verss., die Phenylessigsäure in einem Gemisch von A. und H_2SO_4 mit Pb als Kathodenmaterial bei 60° zu reduzieren, ergaben ein negatives Resultat. Dagegen fand in ca. 70%ig. H_2SO_4 eine teilweise Reduktion zu *Phenyläthylalkohol* statt. Das Maximum der Ausbeute (33% der Theorie) wurde erhalten, wenn man 20 g Phenylessigsäure mit 75 g H_2SO_4, 25 g W. u. 1 g Gelatine 4 Stdn.

mit 10 Amp. an 100 qcm Bleikathode bei 70° elektrolysierte und $^1/_2$stündlich 11 g H_2SO_4 zusetzte. Die Konz. der H_2SO_4 ist von großem Einfluß auf die Ausbeute; die Abhängigkeit von der Stromdichte ist gering, doch scheinen niedrige Dichten vorteilhaft zu sein. Der Phenyläthylalkohol findet sich im Reaktionsgemisch als *Phenylacetat* vom F. 20°, $Kp._{20}$ 210°, Kp. 330°. Der größte Teil des gebildeten Alkohols geht anscheinend als ll. saurer Schwefelsäureester an die Anode u. wird dort zerstört, wodurch die durchweg niedrigen Ausbeuten ihre Erklärung finden. Setzt man nämlich dem Gemisch von vornherein Phenyläthylalkohol zu u. elektrolysiert an einer Platinkathode, an der Phenylessigsäure nicht reduziert wird, so beobachtet man während der Elektrolyse einen Verlust an Phenyläthylalkohol. Verss., die B. des Phenylacetats des Phenyläthylalkohols zu begünstigen, schlugen fehl; Benzolsulfosäure als Elektrolyt erwies sich als gänzlich ungeeignet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 512—16. Sept. [17/6.] 1919.) Richter.

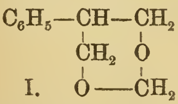
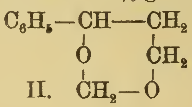
Max Hönig und **Walter Fuchs**, *Untersuchungen über Lignin. II. Kalischmelze der Lignosulfosäuren.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 39. 1; C. **1918**. II. 374; Melander, Teknisk Tidskr. **1918**. Nr. 10—12; C. **1919**. I. 862.) Die Verss. ergaben im wesentlichen, daß die *Lignosulfosäuren* komplizierte aromatische Sulfosäuren sind. Bei ihrer Kalischmelze entsteht *Protocatechusäure*; diese Säure hat vermutlich, wenigstens mit ihrem Kohlenstoffskelett, am Aufbau der Lignosulfosäuren besonderen Anteil. — Ausgangsmaterial waren die nach dem a. a. O. beschriebenen Gang in 3 Fraktionen (Methoxylgehalt 12, bezw. 3 u. 4,5%) zerlegten *Bariumsalze der Lignosulfosäuren.* Verss., aus diesen Substanzen durch Erhitzen mit Lauge in eiserner Bombe auf 130—180° genügende Mengen krystallisierter Substanz zu erhalten, hatten nicht das gewünschte Ergebnis; es wurden stets nur minimale Mengen feiner, weißer, angenehm nach Vanillin riechender, aber wahrscheinlich nicht mit Vanillin identischer Nädelchen erhalten. — In der Kalischmelze der Lignosulfosäuren beginnt die Abspaltung des Schwefels aus seiner organischen Bindung bei 130—140° und steigt dann langsam mit der Temp., wird aber erst bei 300° rasch praktisch vollständig; bei 160—170° sind ca. $^1/_3$, bei 200° kaum $^2/_3$ des S abgespalten. Die Kalischmelzen wurden deshalb derart durchgeführt, daß 2 g Substanz in ein auf 240—250° erhitztes Gemisch von 8 g festem KOH in 8 ccm H_2O in kleinen Anteilen eingetragen wurden, worauf man die Temp. allmählich steigerte und 10 Min. auf 300° hielt.

Bei allen 3 Salzfraktionen ließ sich die verschmolzene organische Substanz in 3 Anteile zerlegen: beim Lösen der Schmelze in W., Ansäuern, Absaugen und Waschen mit W. hinterbleibt ein in W. unl. Anteil; von dem in Lsg. gebliebenen Teil ist ein Teil mit Ä. extrahierbar, ein anderer nicht. Die vorliegende Mitteilung betrifft lediglich den ätherlösl. Anteil der verschmolzenen Substanz. Aus diesem konnte in allen Fällen nur *Protocatechusäure*, aber in einer Menge von 10—15% des Ausgangsmaterials, isoliert werden. Da die Salze rund 25% an der Gruppe $(SO_3)_2Ba$ enthalten, macht die gewonnene Protocatechusäure 13—19% der organischen Substanz des Ausgangsmaterials aus. — Von der restlichen Menge der organischen Substanz ließ sich aus der Schmelze ca. $^1/_3$ in Form eines säureunl., amorphen Pulvers von saurem Charakter erhalten; weiter schied die ausgeätherte Lsg. beim Eindampfen zur Trockne u. Wiederaufnehmen in W. geringere Mengen organischer Substanz ab, während andere Mengen wieder in Lsg. gingen; ca. 80% des Ausgangsmaterials konnten nach durchgeführter Schmelze wieder aufgefunden werden. (Monatshefte f. Chemie **40**. 341—49. 29/11. [10/7.*] 1919. Brünn, Inst. f. organ., Agrikultur- u. Nahrungsmittelchemie d. Deutschen Techn. Hochschule.) Höhn.

H. J. Prins, *Die gegenseitige Kondensation der ungesättigten organischen Verbindungen.* (Vgl. Chem. Weekblad **14**. 923; C. **1918**. I. 168.) Um die Rkk.

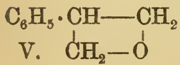
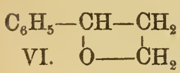
zwischen der C : C- und der C : O-Gruppe zu untersuchen, wird die Kondensation der verschiedenen Verbb. mit *Formaldehyd* ausgeführt. Als Katalysator diente eine Lsg. von 10% H_2SO_4 in Eg., Ameisensäure oder 20—30% H_2SO_4 in W. Es bildet sich intermediär ein Vierring, der unter Aufnahme von W. oder Formaldehyd in Glykol oder Methylenester übergeht, welch letztere gegen verd. Säuren beständig sind. Das Glykol entsteht nicht in wss. Lsg. Bei Ggw. von Eg. entsteht das Glykoldiacetat. Manchmal entsteht ein ungesättigter, primärer Alkohol durch W.-Austritt aus dem Glykol. Bei den *Terpenen* wird dann ein weiteres Mol. Formaldehyd aufgenommen: es wird ein primärer Alkohol gebildet.

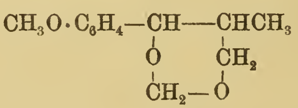
Styrol kondensiert nicht in wss. Lsg. 33 g Trioxymethylen werden in 220 g Eg. und 32 g konz. H_2SO_4 auf 100° bis zur Klärung erhitzt, nach Abkühlung auf 40° unter Umschütteln und Kühlen mit 104 g Styrol versetzt. Nach 12 Stdn. hat sich 40% Phenylpropylglykoldiacetat gebildet, das durch Verseifung übergeht in 2-Phenylpropylglykol-1,3-methylenäther, daneben entstand Phenylpropylglykol und Phenylpropyloxyd. — *2-Phenylpropylglykol-1,3-methyläther* (I. oder II.) farblose Fl., $Kp._{13}$ 128—130°, $D.^{18}_4$ 1,1111, teilweise l. in 62%ig. H_2SO_4, n_D^{18} = 1,53063, Mol.-Refr. 45,64, beim Kochen mit verd. Säuren wird Formaldehyd abgespalten, eine Lsg. von Br in CCl_4 wird nicht entfärbt. Reagiert mit Acetylchlorid ohne Entw. von HCl. — *2-Phenylpropylglykol-1,3* (III. oder IV.), farblose Fl. $Kp._{18}$ 176°, $D.^{19}_4$ 1,1161, ll. in 30%ig. A., n_D^{19} = 1,54267, Mol.-Refr. 42,92, reagiert nicht mit Br-Lsg., gibt mit Acetylchlorid sofort HCl, reagiert sofort mit GRIGNARDs Reagens, gibt, mit Eg. gekocht, das *Phenylpropylglykoldiacetat*, $Kp._{13}$ 162—164°. — *Phenylpropyloxyd*, $C_9H_{10}O$ (V. oder VI.). — *Anethol* kondensiert auch in wss. Lsg. 1 Mol. Anethol mit 2 Mol. Formaldehyd in 30%ig. H_2SO_4 3 Tage kräftig gerührt, gibt mit 100% Ausbeute *p-Methoxyphenylbutylglykolmethylenäther*, $C_{12}H_{16}O_3$ (VII. oder VIII.), farbloses, viscoses Öl, $Kp._{13}$ 168—170°, $D.^{16}_4$ 1,1197, in allen Verhältnissen mischbar mit 62%ig. H_2SO_4. n_D^{16} = 1,53438, Mol.-Refr. 57,78, 62%ig. H_2SO_4 zeigt bei gewöhnlicher Temp. keine Einw. beim Erhitzen völlige Verharzung unter Abspaltung von Formaldehyd. 5%ig. H_2SO_4 selbst sd. ohne Einw. 5%ig. Oxalsäure greift sd. nicht an. Kochen mit Acetylchlorid und Pyridin, ebenso Eg. u. Pyridin ohne Einfluß. Acetylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ verharzt k. beträchtlich unter Entw. unbedeutender Mengen HCl. Eg. und Spur H_2SO_4 verharzen in der Kälte binnen einer Woche. 87%ig. Ameisensäure gibt sd. völlige Verharzung,

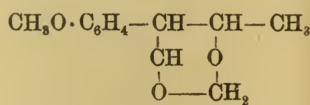
I. 
II. 

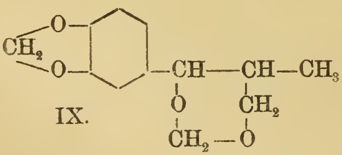
III. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$

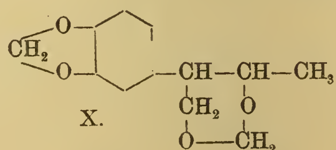
IV. $C_6H_5 \cdot CH(CH_2OH)_2$

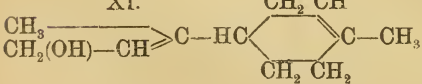
V. 
VI. 

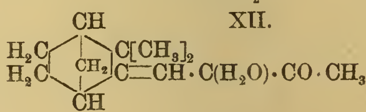
VII. 

VIII. 

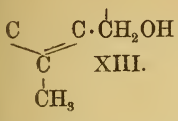
IX. 

X. 

XI. 

XII. 

k. 35% Glykoldiformiat, das, verseift, etwas viscose Fl., $Kp._{13}$ 216—220°, gibt. GRIGNARDs Reagens wirkt k. nicht ein, gibt bei der Dest. in Ggw. von Xylol heftige Rk., bei der Oxydation mit sd. $KMnO_4$ entsteht *Anissäure*, F. 182—183°.


XIII.

Isosafrol, 1 Mol. mit 2 Mol. Formaldehyd in wss. Lsg. von 30%ig. H_2SO_4 3 Tage kräftig gerührt, gibt mit 100% Ausbeute den *3,4-Oxymethylenphenyl-1-butylglykolmethylenäther*, $C_{12}H_{14}O_4$ (IX. oder X.). Viscose, farblose Fl., $Kp._{13}$ 182—184°, $D.^{17}_4$ 1,2272, $n_D{}^7 = 1,54078$, Mol.-Refr. 56,84. 136 g *a-Pinen* mit 30 g Formaldehyd u. 136 g Eg. 3 Tage gekocht, mit alkoh. KOH verseift u. im Vakuum dest., gibt *Homopinenol*, $C_{11}H_{18}O$, Konstitution entweder nach dem Pinen- oder Camphentypus mit einer Doppelbindung. Farblose Fl., $Kp._{13}$ 113—116° $D.^{19}_4$ 0,9720, $n_D{}^{19} = 1,48616$, Mol.-Refr. 49,05. — *d-Limonen* gibt, mit Paraformaldehyd in Eg. 3 Tage gekocht, *Homolimonenol*, $C_{11}H_{18}O$, Konstitution wahrscheinlich XI., farbloses Öl, $Kp._{13}$ 122—126°, $D.^{19}_4$ 0,9757, $n_D{}^{19} = 1,5026$, Mol.-Refr. 50,26. — *Camphen* kondensiert nicht in wss. Lsg., gibt aber beim Kochen mit Formaldehyd in Eg. *Homocamphenolacetat*, $C_{13}H_{20}O_2$ (XII.), farbloses Öl, $Kp._{13}$ 124—128°, $D.^{19}_4$ 1,0013, $n_D{}^{19} = 1,48209$, Mol.-Refr. 59,23. — *Cedren* kondensiert nicht in wss. Lsg., gibt aber bei 3 tägigem Schütteln mit Formaldehyd in Eg. und 10% H_2SO_4 neben einer viel höher sd. Verb. *Homocedrenol*, $C_{16}H_{26}O$ (vom Typus XIII.) viscose Fl., $Kp._{13}$ 168—171°, $D.^{19}_4$ 1,0270, $n_D{}^{19} = 1,51826$, Mol.-Refr. 68,08. *Zimtaldehyd und zimtsaures Äthyl* reagieren nicht mit Formaldehyd in saurer Lsg. (Chemisch Weekblad **16**. 1510—26. 13/12. [Jan.] 1919. Hilversum.) HARTOGH.

J. N. Brönsted und **Agnes Petersen**, *Untersuchungen über die Umwandlung reziproker Salzpaare, sowie über das Benzidin-Benzidinsulfatgleichgewicht. Affinitätsstudien XI.* Vf. hat die Affinität der Umsetzung KCl + NaBr ⟶ KBr + NaCl elektrochemisch unter Anwendung von H_2, Weinsäure und deren Alkalisalzen als Hilfsstoffen zu 1620 cal. bestimmt. Gemessen wurden die Elemente: 1. H | $H_2C_4H_4O_6$, $KHC_4H_4O_6$, KCl | HgCl·Hg. 2. H | $H_2C_4H_4O_6$, $NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, NaCl | HgCl·Hg. 3. H | $H_2C_4H_4O_6$, $KHC_4H_4O_6$, KBr | HgBr·Hg. 4. H | $H_2C_4H_4O_6$, $NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, $NaBr \cdot 2H_2O$ | HgBr·Hg.

Weiterhin konnte die Affinität bei der Umsetzung:

$$KCl + \frac{1}{2}Na_2SO_4 \longrightarrow \frac{1}{2}K_2SO_4 + NaCl$$

folgendermaßen bestimmt werden. Das System der drei Salze ist instabil auf Grund von Glaseritbildung, aber die beiden Systeme KCl + K_2SO_4 und NaCl + Na_2SO_4 sind jedes für sich vollkommen stabil. Setzt man zu diesen Systemen H_2SO_4 vom gleichen Potential hinzu, so wird bei den dadurch hervorgerufenen Rkk.

$$\frac{1}{2}H_2SO_4 + KCl = \frac{1}{2}K_2SO_4 + HCl \text{ u. } \frac{1}{2}H_2SO_4 + NaCl = \frac{1}{2}Na_2SO_4 + HCl$$

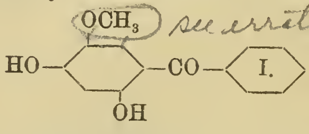
Salzsäure unter zwei verschiedenen Potentialen frei, deren Differenz ein Maß für die gesuchte Umwandlungsaffinität ist. Die beiden Potentiale wurden mit H_2- u. Hg_2Cl_2-Elektroden gemessen. Die Gleichheit der H_2SO_4-Potentiale in beiden Systemen wurde durch Zusatz einer Mischung von Benzidin und Benzidinsulfat oder des letzteren Stoffes allein zu erreichen gesucht, wobei vermutlich eine Abspaltung von H_2SO_4 erfolgen mußte nach dem Schema:

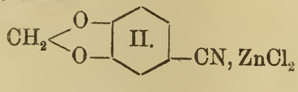
$$C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow C_{12}H_8(NH_2)_2 + H_2SO_4,$$

so lange, bis die Fl. ein vom übrigen System unabhängiges H_2SO_4-Potential angenommen hatte. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Zerlegung des Benzidinsulfates durch W. oder wss. Lsgg. nicht nach dem einfachen Schema erfolgt, denn ein Zusatz von Benzidin zu einer Lsg., die mit Benzidinsulfat ins Gleichgewicht gebracht war, ergab eine starke Verminderung des H_2SO_4-Potentiales. Die Verss. ergaben, daß neben der bekannten Verb. [Benzidin] H_2SO_4 noch die Verb. $[Benzidin]_3 \cdot [H_2SO_4]_2$ und eine mehr basische Verb. $[Benzidin]_2 \cdot H_2SO_4$ existiert. Mit

Hilfe von Elementen, in denen das H_2SO_4-Potential in der angegebenen Weise festgelegt worden war, wurde die Affinität der Umsetzung von KCl mit $^1/_2$ Na_2SO_4 zu 210 cal. gefunden. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser Mathem.-physik. Reihe **1**. Nr. 3. 21 Seiten. 1917. [9. 1917.] Kopenhagen. Physik.-chem. Lab. der Polytekniske Laereanstalt; Sep. v. Vf.) Günther.

P. Karrer, *Über Oxycarbonylverbindungen. III. Synthese des Isocotoins.* (II. vgl. Karrer, Helv. chim. Acta **2**. 466; C. **1920**. I. 420.) Vf. versuchte, durch Umsatz von Phloroglucinmethyläther mit Benzonitril und HCl Cotoin zu erhalten. Die Rk. führte jedoch zum isomeren Isocotoin (I.). — *Isocotoin*, $C_{14}H_{12}O_4$ = I., erhalten





durch mehrstdg. Einleiten von HCl in eine absol. äth. Lsg. von 8 g Phloroglucinmonomethyläther u. 8 g Benzonitril, nach Zusatz von 1 g $ZnCl_2$. Das entstandene Chlorhydrat des Ketimids wird mit W. verkocht. Gelbe Krystalle aus W. u. aus Lg.; F. 162°. Es ist in W. leichter, in Lg. schwerer l. als Cotoin. — Beim Einleiten von HCl in die äth., mit $ZnCl_2$ versetzte Lsg. von Piperonylsäurenitril bildete sich die Doppelverb. II.; Krystalle aus Lg.; F. 157—158°. Wird durch W. gespalten. (Helv. chim. Acta **2**. 486—89. 1/10. [14/7.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich.) Schönfeld.

Hartwig Franzen und **Fritz Helwert**, *Über einen merkwürdigen Isomeriefall in der Naphthalinreihe.* Das *1-Chlor-4-nitronaphthalin* wird nach den Angaben von Atterberg durch Nitrieren von 1-Chlornaphthalin gewonnen; die Rohausbeute beträgt aber nur 30,6% der berechneten. Vorteilhafter schien es daher, den Körper aus dem 1-Amino-4-nitronaphthalin nach der Sandmeyerschen Rk. in der von Ullmann vorgeschlagenen Ausführungsform darzustellen. Dieses Verf. lieferte bei wiederholter Anwendung in fast allen Fällen das gleiche, bei 84—85° schm. Prod., wie das Nitrierungsverf.; in einem Falle wurde aber ein Körper vom F. 60—61° erhalten, der nach der Darst. auch ein 1-Chlor-4-nitronaphthalin sein muß. In der Annahme, daß hier vielleicht eine physikalische Isomerie vorliegt, werden Verss. angestellt, den niedriger schm. Körper durch Schmelzen und Impfen mit dem höher schm. in diesen überzuführen; sie hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Auch die Umsetzung mit Piperidin führte nicht zu dem erwarteten Ergebnis, indem die beiden Verbb. nicht ein und dasselbe 1-Piperidino-4-nitronaphthalin, sondern zwei verschiedene Piperidinoderivate lieferten. Das höher schm. Chlornitronaphthalin gibt das bekannte *1-Piperidino-4-nitronaphthalin* vom F. 70—71°, das niedriger schm. Isomere ein bei 63—64° schm. Piperidinonitronaphthalin. Die Umsetzung mit Piperidin erfolgt unter gleichen Bedingungen bei dem hochschmelzenden Chlornitronaphthalin zu 95,5%, bei dem niedrigschmelzenden zu 39,66%. Hiernach ist eine physikalische Isomerie ausgeschlossen. Stereochemisch läßt sich das Verhalten der beiden Körper mit Hilfe der heutigen Naphthalinformeln nicht erklären. Wenn man nicht eine ziemlich unwahrscheinliche Verschiebung der Substituenten annehmen will, so muß ein besonderer Isomeriefall vorliegen. — *1-Chlor-4-nitronaphthalin*, $C_{10}H_6O_2NCl$. Man diazotiert 1-Amino-4-nitronaphthalin in Salzsäure mit $NaNO_2$ bei — 5° und läßt die Diazoniumsalzlsg. mit Naturkupfer C bei Zimmertemp. stehen. Bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 84—85°. Ausbeute 41%. — *Isomeres 1-Chlor-4-nitronaphthalin*, $C_{10}H_6O_2NCl$. Aus 1-Amino-4-nitronaphthalin wie die vorige Verb. Gelbgrüne Krystalle aus A.; F. 60—61°. — *1-Piperidino-4-nitronaphthalin*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Aus dem bei 84—85° schm. Chlornitronaphthalin mit Piperidin bei 100°. Gelbbraune Nadeln aus Lg., F. 70—71°. — *Isomeres 1-*

Piperidino-4-nitronaphthalin. Aus dem bei 60—61° schm. Chlornitronaphthalin analog der vorigen Verb. Gelbbraune Nadeln aus Lg.; F. 63—64°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 319—22. 14/2. [16/1.] Karlsruhe, Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Hans Pringsheim und **Hartmut Noth**, *Über Versuche zur katalytischen Reduktion des Furfurols.* Bei der katalytischen *Reduktion des Furfurols* nach SABATIER und SENDERENS bei 200° konnten Vff. als wesentliches Reduktionsprod. *Furan* nachweisen, so daß damit die Brücke zwischen den Verss. von PADOA und PONTI über Reduktion des Furfurols (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 610; C. **1907**. I. 570) und denen von BOURGUIGNON über Reduktion des Furans (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 87; C. **1908**. I. 1630) geschlagen ist. Von den sonstigen Reduktionsprodd. des Furfurols wurde eine Fraktion von Kp. 67—70° untersucht, deren Zus. auf *α-Methyldihydrofuran schließen läßt*, das aber im Gegensatz zu dem von LIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1200) untersuchten nicht mit Phenylhydrazin reagiert. Eine Fraktion vom Kp. 64—65° scheint aus einem Gemisch von *α-Methylfuran* und *Dihydrofuran* zu bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 114—18. 17/1. 1920. [10/12. 1919.].) KEMPE.

Joseph Reilly und **Wilfred J. Hickinbottom**, *Untersuchung über n-Butylsubstitution in Arylaminen.* Zusammenfassender Bericht über schon an anderer Stelle veröffentlichte Arbeiten (vgl. Journ. Chem. Soc. London **113**. 99. 974. 985. **115**. 175; C. **1919**. I. 437. 926. 927. III. 377 u. Chem. Trade Journ. **65**. 390; C. **1920**. I. 121). (Chem. News. **119**. 175—76. 10/10. 1919.) BUGGE.

H. Kiliani, *Über Digitalisstoffe (40. Mitteilung).* (39. Mitteilung s. KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 200; C. **1919**. I. 471). *I. Hydrolyse der Digitogensäure.* Das aus der Digitogensäure erhaltene *Lacton*, dem die Formel $C_8H_{12}O_2$ zugeschrieben wurde, hat nach der Molekulargewichtsbestimmung und der Existenz eines Acetylderivats die *Zus.* $C_{12}H_{18}O_3$. Es ist in 30%ig. A. spurenweise l., geruchlos, stark linksdrehend und gibt ein krystallinisches Mg-Salz. Es ist verschieden von dem *Lacton der γ-Oxycycloheptancarbonsäure* von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. **317**. 242; C. **1901**. II 683); dieses ist in 85%ig. A. sll. und wird aus diesen Lsgg. durch 50%ig. A. nicht gefällt, ist auch in 30%ig. A. erheblich l., besitzt einen charakteristischen Geruch, scheint optisch inaktiv oder fast inaktiv zu sein und liefert kein krystallinisches Magnesiumsalz. — *Acetylderivat des Lactons*, $C_{12}H_{18}O_3$, $C_{12}H_{17}O_3(CO \cdot CH_3)$. Beim Kochen des Lactons $C_{12}H_{18}O_3$ mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Säulen aus 85%ig. A.; F. 89—90°. — *Mg-Salz aus dem Lacton* $C_{12}H_{18}O_3$, $Mg(C_{12}H_{19}O_4)_2 + 6\,H_2O$. Nadeln. — Kocht man das ursprüngliche Lacton mit alkoholischer Lauge, so geht es größtenteils in Lsg.; ein geringer Teil bleibt indes ungelöst. Dieses unl., neutrale *Prod.* krystallisiert aus Ä. in blättrigen Nadeln und wird aus 85%ig. A. durch vorsichtiges Hinzufügen von 50%ig. A. in Säulen erhalten; es schm. bei 76°, ist in Ä. l. und hat nach der Analyse gleichfalls die *Zus.* $C_{12}H_{18}O_3$. — Aus der Alkalisalzlsg. läßt sich das Lacton als solches nicht wiedergewinnen; die aus der Lsg. abgeschiedene Säure gibt zwar das oben erwähnte Mg-Salz, läßt sich aber nicht in das Lacton überführen. — Die bei der Spaltung der Digitogensäure neben dem Lacton entstehende *Säure*, der die Formel $C_{20}H_{32}O_6$ zugeschrieben wurde, hat vermutlich die Zus. $C_{16}H_{26}O_3$. Auf diese Formel stimmt aber die früher mitgeteilte Analyse nicht; die Vermutung, daß die Säure nicht einheitlich ist, hat sich bestätigt. Behandelt man die nach den früheren Angaben aus 85%ig. Methylalkohol auskrystallisierte erste Fraktion der ursprünglichen „Säure" mit $^1/_4$-n. Kalilauge auf dem Wasserbade, so läßt sich aus ihr der *saure Monoäthylester der Digitogensäure*, $C_{28}H_{43}O_8(C_2H_5)$, in Form seines Kaliumsalzes isolieren. Der freie Ester ist in Ä. l., hinterbleibt beim Verdunsten des Ä. in strahligen, fettglänzenden Krystallen und schm. bei 101—102°. — $KC_{28}H_{47}O_8 + 7\,H_2O$.

Nadeln. — Die Unters. der aus den Mutterlaugen des Kaliumsalzes gewonnenen Säure ist noch nicht abgeschlossen. — *Digitonin* wird beim Erhitzen mit 2%ig. verd. alkoh. Salzsäure im sd. Wasserbade nicht gespalten. — *II. Digitaligenin.* Das *Digitaligenin* besitzt ein auffallend hohes Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 454^0$ (0,0262 g Subst. in 14 ccm 95%ig. A.); es wird beim Erhitzen mit verd. alkoh. Salzsäure nicht hydrolysiert. — *Formylverb.*, $C_{22}H_{29}O_3(CHO)$. Beim Kochen von Digitaligenin mit 98%ig. Ameisensäure und Natriumformiat. Blättrige Krystalle aus Aceton + W.; F. 169°. — *Verb.* $C_{19}H_{28}O_3$ (oder $C_{19}H_{30}O_3$) (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1636; C. **1918**. II. 1036). $[\alpha]_D = + 42^0$ (0,033 lufttrockene Subst. in 14 ccm 95%ig. A.). Sie gibt nur ein Monoacetylderivat, dagegen beim Erhitzen mit verd., alkoh. NaOH eine krystallisierende Natriumverb. und dürfte daher als Lacton aufzufassen sein. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{27}O_3(CO\cdot CH_3)$. Beim Kochen der Verb. $C_{19}H_{28}O_3$ mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Säulen aus Aceton + W.; F. 165°. — *III. Digitoxigenin.* Erhitzt man Digitoxigenin mit 2%ig. verd. alkoh. Salzsäure im siedenden Wasserbade, so erfolgt keine Spaltung; man erhält hierbei ein *Prod.*, das aus Methylalkohol krystallisiert und die gleiche *Zus.* $C_{22}H_{32}O_4$ wie das Digitoxigenin zeigt, sich von diesem aber durch seinen niedrigeren, bei 175° liegenden Schmelzpunkt und seine weit geringere physiologische Wirksamkeit unterscheidet. Optisch ist es ebenso indifferent wie das Digitoxigenin. Letzteres scheint durch das Erhitzen in Salzsäure eine intramolekulare Umlagerung zu erleiden. — *Acetyldigitoxigenin*, $C_{22}H_{31}O_4(CO\cdot CH_3)$. Säulen aus Aceton + W.; F. 211—212°. — Läßt man auf das Oxydationsprod. $C_{19}H_{26}O_4$ des Digitoxigenins (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1632; C. **1918**. II. 1036) ein Gemisch von gleichen Volumteilen 95%ig. A. und konz. Salzsäure (D. 1,19) einwirken, so erhält man das bei 260° schm. *Toxigenon*, $C_{19}H_{24}O_3$ (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2459; C. **98**. II. 1133), das beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge eine wasserlösliche, amorphe Natriumverb. liefert und vielleicht Lactoncharakter besitzt. — Führt man Digitoxigenin durch Kochen mit alkoh. Natronlauge in *dixgeninsaures Natrium* über und oxydiert dieses Salz in Sodalsg. mit Kaliumpermanganat, so erhält man eine *Verb.* $C_{17}H_{24}O_6$. Tafeln mit $1^1/_2$ Mol. W. aus 50%ig. A.; F. 218 bis 219°; $[\alpha]_D = - 31,4^0$ (0,5944 g lufttrockene Subst. in 4 ccm n. KOH gel. und auf 16 ccm verdünnt). Wird von h. Natronlauge nicht angegriffen. Permanganat wirkt in sodaalkal. Lsg. in der Kälte garnicht, in der Wärme langsam ein. Bei der Einw. von 2%ig. verd. alkoh. Salzsäure entsteht ein Prod., das aus 50%ig. A. in Nadeln krystallisiert, bei 120° schm. und sich in verd. Kalilauge löst. Mit Salpetersäure (D. 1,39) gibt die Verb. $C_{17}H_{24}O_6$ eine stickstoffhaltige, in Nadeln krystallisierende Säure, die sich bei 235° verfärbt, bei 270° unter starker Dunkelfärbung schm. und ein in wasserhaltigen Nadeln krystallisierendes Ca-Salz liefert. — $Ca\cdot C_{17}H_{22}O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 240—50. 14/2. 1920. [23/12. 1919]. Freiburg i. B., Med. Abteil. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

E. M. Holmes, *Notiz über die Ingwerbierpflanze.* Auf Grund einer früheren Arbeit von H. MARSHALL WARD (Proc. Royal Soc. London **50**. 261—55) wird die Ingwerbierpflanze beschrieben. Sie stellt eine Fermentsymbiose dar, indem eine Hefe (Saccharomyces pyriformis) und ein Bacterium (Bacterium vermiforme) zusammen leben. Sie vergärt Saccharose, Maltose, Glucose, Fructose, aber nicht Lactose; durch letztgenannte Eigenschaft unterscheidet sie sich von Kefir und Kumys. Die Hauptprodd. der durch die Ingwerbierpflanze in 10—30%ig. Zuckerrohrlsg. hervorgerufenen Gärung sind Kohlensäure, Milchsäure und Spuren von Alkohol und Essigsäure. (Pharmaceutical Journ. **104**. 4. 3/1.) BACHSTEZ.

A. de Dominicis, *Über die biologische Bedeutung der Gerbstoffe. Schwankungen des Tanningehaltes der Kastanienbaumrinde in den verschiedenen Monaten und Jahreszeiten.* Gemeinsam mit **R. Spataro** ausgeführte Tanninbestimmungen in den Rinden verschieden alter (2-, 5- und 20jähriger) Kastanienbäume in den verschiedenen Monaten desselben Jahres führten zur Feststellung, daß der Tanningehalt in der Sommerszeit, d. h. in der Periode lebhaftester Zelltätigkeit eine Tendenz zur Verminderung zeigt. An 1%ig. wss. Lsgg. von Eieralbumin ließ sich feststellen, daß die Ggw. von Pflanzensäuren — Essig-, Wein- und Citronensäure — einen hemmenden Einfluß auf die Koagulationswrkg. von Tannin ausübt. Fügt man zu 20 ccm einer solchen Eiweißlösung 6 Tropfen einer 10%ig. Lsg. dieser Säuren, so bewirkt der Zusatz von 10 Tropfen einer 10%ig. Tanninlsg. in der reinen Albuminlsg. eine unmittelbare Koagulation. Die Lsg. mit Citronensäure wurde trüb, die übrigen beiden blieben durchsichtig. Bewirkt man durch die Zugabe des Tannins zuerst eine Koagulation, so ruft die nachherige Zufügung der Pflanzensäuren wieder eine merkliche Aufhellung hervor. Diese Tatsachen zusammen mit kritischen Erwägungen der Literaturangaben führen den Vf. zur Ansicht, daß die Gerbstoffe sekundäre Prodd. des Stoffwechsels darstellen. Die Verkettung der Gerbsäuren durch Zucker zu den Tanninen bezweckt nicht, wie sonst die Glucosidbildung, eine Entgiftung toxischer Substanzen, da das Tannin giftiger ist als die Gerbsäure. Die Glucosidbindung, d. h. die Tanninbildung erhöht jedoch das Fixationsvermögen in der Holzsubstanz. Die bessere Adsorptionsfähigkeit an die Holzsubstanz ist jedoch nicht die einzige und auch nicht die hauptsächliche Ursache der Tanninbildung. Diese liegt vielmehr in der gegenüber den Gerbsäuren erhöhten Verbrennlichkeit. Infolge derselben zeigt sich auch in den wärmeren Jahreszeiten in den peripheren Rindensubstanzen eine vermehrte Oxydation der Gerbstoffe. In den Früchten erfolgt diese Verbrennung zur Zeit der Reife. Sie ist dann am ehesten angezeigt, weil die Abnahme des Säuregehaltes der Früchte eine erhöhte Toxizität der Gerbstoffe bedingt. (Staz. sperim. agrar. ital. **52**. 305—31. [April] 1919. Portici, Agrikulturchem. Lab. d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Hans Naumann, *Die Lebenstätigkeit von Sproßpilzen in mineralischen Nährlösungen.* Es handelt sich um die Lebenstätigkeit der Hefen und verwandter Organismen bei schwächster Aussaat in mineralischen Nährlsgg. und um die WILDIERSsche Biosfrage (vgl. P. LINDNER, Wchschr. f. Brauerei **35**. 320. **37**. 19; C. **1919**. I. 238. **1920**. I. 391), also um Aufklärung der Tatsache, daß in mineralischen Nährlsgg., welche Zucker als Kohlenstoffquelle enthalten, bei Aussaat einer einzelnen Zelle weder Vermehrung, Gärung, noch Stickstoffumsatz eintritt. Vf. hat nachgewiesen, daß bei Aussaat von 50 Zellen und mehr in 10 ccm mineralischer Nährlsg. Vermehrung erfolgt, und zwar auf Kosten der aus abgestorbenen Zellen ausgetretenen organischen Stickstoffverbb. Je mehr Zellen ausgesät werden, um so intensiver setzt Vermehrung und Gärung ein. In allen Fällen, in denen Vermehrung eintrat, wurde sichtbare Gärung beobachtet. Gebrannter Zucker, als N-freie C-Verb., bringt einzeln ausgesäte Hefezellen in mineralischer Nährlsg. nicht zur Entwicklung. Wohl aber fördert Zusatz von gebranntem Zucker bei reichlicher Hefeaussaat, über 50 Zellen für 10 ccm, und zwar steigt mit der Aussaatmenge die Hefeernte. Geringe Spuren organischer N-Verbb. von einem Minimum von 0,00005% ab bei Pepton u. Harnstoff helfen der einzelnen Hefe u. ermöglichen Vermehrung. Bei steigender Gabe wächst auch die Hefenernte. Die wachstumfördernde Wrkg. von Tannin u. Huminsubstanzen ist auf ihren Gehalt an organischen N-Substanzen zurückzuführen. Gleichzeitig ausgesäte Schimmelpilze und Kahmhefen ermöglichen der Hefe offenbar infolge ausgeschiedener organischer N-Substanzen Wachstum u. Vermehrung. Es ist gleichgültig, ob der Hefe das Ammoniumion an anorganische oder organische Säure gebunden zur Verfügung steht, es tritt in keinem Falle

Wachstum ein. — Hefen und verwandte Organismen verhalten sich, einzeln in mineralische Zuckerlsg. ausgesät, verschieden: a) Gärende sporenbildende Hefen entwickeln sich nicht. b) Nicht sporenbildende (Torula)-Hefen zeigen schwache Vermehrung; man erkennt aus dem verzögerten Wachstum, daß sie verwandtschaftlich mehr zu den gärenden sporenbildenden Hefen neigen. c) Kahmhefen, einzeln ausgesät, entwickeln sich gut und zeigen, nach dem flotten Wachstum beurteilt, mehr Verwandtschaft mit den Schimmelpilzen, als mit den gärenden Hefen. d) Bei einzeln ausgesäten Schimmelpilzsorten erfolgt die Entwicklung leicht und schnell. Für Kahmhefe u. Schimmelpilze ist es gleichgültig, ob die anorganischen N-Verbb. in Form von $(NH_4)_2SO_4$ oder KNO_3 vorhanden sind. Die unter *a—d* ermittelten ausgesprochenen Unterschiede bei Hefen und den ihnen nächstverwandten Organismen bezeichnet Vf. als Merkmale zur Feststellung der Verwandtschaft; Voraussetzung ist, daß nach den bisherigen Kulturmethoden gearbeitet wird. — Es ist Vf. gelungen, Hefezellen, die aus organischen Nährlsgg. stammen, ohne Angewöhnung, bei Aussaat einzelner Zellen in mineralischer Nährlsg. zur Entw. zu bringen. Bedingung ist: Die Verwendung sprossenden, in voller Lebenstätigkeit befindlichen Materials im Gegensatz zur Anwendung ausgereifter Hefezellen, wie es bisher üblich war. Osmotische Störungen, wie diese bei der bisherigen Verdünnungs- und Schüttelmethode mit dest. W. eintraten und vermutlich auf der Auswaschung organischer N-Verbb. beruhten, müssen ausgeschaltet werden. Statt dessen Anwendung zuckerhaltiger Mineralsalzlsg., bei welcher obige Auswaschungen vermieden werden dürften. Kahmhefe und Schimmelpilze verhalten sich anders. Bei diesen tritt Wachstum bei Aussaat einzelner Zellen in mineralischer Nährlsg. ein. — Unter gleichen Versuchsbedingungen, gleichen Nährlsgg. bei schwächster Aussaat ist das Verhältnis von N-Ansatz zu N-Umsatz verschieden: 1 : 2,8 bei sporenbildenden gärenden Hefen; 1 : 3,7 bei nicht sporenbildenden (Torula-) Hefen; 1 : 1,3 bei Kahmhefen; 1 : 1,3 bei Schimmelpilzen. Die Kahmhefen eignen sich infolge ihrer Fähigkeit, bei geringstem Zuckerverbrauch anorganischen N unter günstigster Ausbeute in organischen N umzuwandeln, und infolge ihres schnellen Wachstums zur Gewinnung eines neuen eiweißhaltigen Futtermittels. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 1—68. Juni 1919.) Rammstedt.

P. Lindner und **T. Unger**, *Die Fettbildung in Hefen auf festen Nährböden.* Unter Bezugnahme auf einen vorläufigen Bericht (Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin **14**. 555), daß bei Assimilationsverss. mit A. in mineralischer Nährlsg. die Hefen sowohl Zellhaut, Zellsubstanz als auch Fettkügelchen aus dem A. aufbauen können, teilen Vff. Verss. über die direkte Einw. von Alkoholdämpfen auf verschiedene Brauerei- und Brennereihefen mit, bei denen sie eine überraschend schnelle B. von Fett beobachtet haben. Die Betriebshefen wurden in dünner Schicht auf Glasplatten aufgestrichen und den Dämpfen ausgesetzt; eine Nährlsg. wurde nicht zugesetzt. Durch mkr. Unters. der Oberflächenschicht in zahlreichen Würze- u. Agarkulturen wurde festgestellt, daß die untergärigen Brauereihefen am kräftigsten Fett bilden. Bei obergärigen Brauereihefen, bei Brennerei-, Preß- und Weinhefen überwog starkkörniger Inhalt statt der großen Fetttropfen. Bei den wilden Hefen treten schwach gekörnte Zellen häufiger auf, und bei den Kahmhefen und roten Hefen sind oft nur winzige, bezw. überhaupt keine Fetttropfen zu sehen. Bei den Torulahefen sind die beiden Gegensätze ziemlich gleichmäßig vertreten. Da selbst 40 Monate alte Kulturen noch sehr reichlich Fett enthielten, glauben Vff., das Fett nicht als Reservestoff ansprechen zu dürfen; als Reservestoff dürfte es nur gelten für die noch feinkörnigen Ausscheidungen im Plasma, die man in jungen Sproßzellen in frischer Nährlsg. bei reichlichem Luftzutritt regelmäßig beobachtet. — Die leichte Umwandlung von A. in Fett ist die Regel bei der Mehrzahl der Hefen, wenn für ausreichenden Luftzutritt gesorgt ist. — Die Bierhefe ist, im Gegensatz

zur Ansicht BOKORNYS, einer der geeignetsten Pilze für die B. von Fett. Der Umstand, daß gerade die in größerer Menge zur Verfügung stehende Bierhefe leicht fettreich gemacht werden kann, dürfte noch einmal technisch und volkswirtschaftlich ausgewertet werden. Solche Hefe als Nährhefe würde wie die Milch Eiweiß und Fett gleichzeitig liefern. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 68—78. Juni 1919.) RAMMSTEDT.

Paul Lindner, *Zur Verflüchtigung des Biosbegriffs.* An dem Fettpilz *Endomyces vernalis* LUDWIG hat Vf. die Erfahrung gemacht, daß mit zunehmender Verfettung der Zellen dieselben schließlich ihr Wachstum einstellen und es auch in frischer Nährlsg. nicht mehr aufnehmen. Auch bei längerer Zeit hindurch auf Würzegelatine oder Würzeagar gezüchteten Kulturhefen hat Vf. häufig ein Ausbleiben der Keimung beobachtet, wenn Einzelkulturen hergestellt wurden, ohne jedoch zunächst die Verfettung der Zellen als Ursache zu erkennen; in einer vorläufigen Mitteilung (Wchschr. f. Brauerei **35**. 320; C. **1919**. I. 238) hat er dann die Verfettung der Aussaatzellen bei reichlich Sauerstoff als Grund ausbleibender Vermehrung angesprochen. In der vorliegenden Abhandlung beweist Vf. seine Behauptungen an Hand verschiedener Mikrophotogramme. In dem Fernhalten des Sauerstoffs besitzt man ein Mittel, die Fettbildung zu verhindern und die Zellen gesund und sproßtüchtig zu erhalten. Die Annahme eines besonderen „Bios" nach WILDIERS ist also nicht mehr nötig, und die Verss., dasselbe zu isolieren, sind jetzt aussichtslos. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 79—87. Juni 1919.) RAMMSTEDT.

Paul Lindner, *Kleine Mitteilungen.* Ergänzende Nachträge aus der Literatur betreffend Bios, Hefewachstum in Minerallsgg., Alkoholassimilation u. dgl. Zusammenfassendes Referat über verschiedene Literaturstellen, die sich mit dem „Bios", mit Hefewachstum in Minerallsgg., mit der Assimilation von A. und mit der Nutzbarmachung von Hefe zu Nährzwecken beschäftigen. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 87—93. Juni 1919.) RAMMSTEDT.

Julien Dumas, *Mikrobenflora bei Ruhrkranken.* Unterss. über das zeitliche und örtliche Auftreten der verschiedenen Arten Ruhrbacillen führen zu dem Schlusse, daß die sogen. „atypischen Ruhrbacillen" saprophytische Mikroben des Dickdarmes zu sein scheinen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1308—10. 13/12.* 1919.) SPIEGEL.

Julien Dumas, *Virulenz- und Giftlosigkeit der im Laufe der Bacillenruhr beobachteten Bacillen.* Die sogen. „atypischen Ruhrbacillen" (vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1308; vorst. Ref.), die im Verlaufe einer durch SHIGAsche oder FLEXNER-HISSsche Bacillen verursachten Ruhr gegen den fünften Tag an den Geschwürsflächen auftreten, zeigten sich frei von jeder pathogenen oder toxischen Wrkg. (C. r. soc. de biologie **82**. 1363—64. 27/12.* 1919.) SPIEGEL.

A. Ranque und **Ch. Senez**, *Eberthscher Bacillus in Ketten.* Das Auftreten des Typhusbacillus in streptokokkenähnlichen Ketten wurde mehrmals nach Einsaat von Krankenblut in Peptonbouillon beobachtet. Bei Umimpfungen verschwand es. (C. r. soc. de biologie **82**. 1421—22. 27/12. [16/12.*] 1919.) SPIEGEL.

Georges Blanc, *Neue Untersuchung über die Ratten von Tunis. Suche nach der Spirochaete des infektiösen Ikterus und nach dem Stefanskyschen Bacillus.* Im Anschlusse an Unterss. von NICOLLE und LEBAILLY (C. r. soc. de biologie **81**. 351; C. **1919**. I. 402) vorgenommene Unterss., die jene für das ganze Jahr ergänzen, zeigten, daß das ikterische Virus zu allen Jahrzeiten bei den Ratten in Tunis zu finden ist, häufiger in den Schlachthäusern und im Hafen als in der Stadt. Die Unters. auf den STEFANSKYschen Bacillus blieb stets ergebnislos. (C. r. soc. de biologie **82**. 1310—12. 13/12.* 1919. Inst. Pasteur de Tunis.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über die Züchtung des bakterienfressenden Mikroben.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1237; C. **1920**. I. 297.) Eine vollvirulente Kultur des Mikroben tötet unterschiedslos alle Bacillen. Er greift aber nur die lebenden an. Die

Bakteriolyse, gekennzeichnet durch die Aufhellung des Mediums, macht vor schon abgestorbenen Bacillenleibern Halt, so daß eine Trübung bestehen bleiben kann, die um so stärker ist, je mehr Bacillen bereits bei Beginn der Einw. abgestorben waren oder während dieser aus anderen Gründen sterben. Es empfiehlt sich deshalb, die Verss. in der Art anzustellen, daß man zu einem Röhrchen mit Martinscher Peptonbouillon, die auf — 5 gegen Phenolphthalein alkalisiert ist, eine konz. Emulsion des Bacillus zufügt, auf den der Mikrobe einwirken soll, von einer höchstens 24 Stdn. alten Agarkultur stammend, dann mit einer gegebenen Menge eines Faecesfiltrats oder einer Kultur des Mikroben impft. Bis zu ungefähr 500 Millionen Bacillen in 1 ccm erhält man dann völlige Lsg., wobei die Menge der anfangs vorhandenen Freßmikroben nahezu gleichgültig ist. Mit bacillenreicheren Emulsionen bleibt das Medium nach beendeter Einw. mehr oder weniger trübe. Es scheint, daß die in Lsg. gehenden Bacillenprodukte die Wrkg. der von dem Mikroben abgeschiedenen lösenden Diastasen hemmen. Die bactericide Wrkg. entfaltet sich dagegen ungehindert, auch bei Ggw. von mehreren Milliarden Bacillen in 1 ccm; es besteht dann nur ein Unterschied in der Abtötungsdauer je nach der Anzahl der eingesäten Freßmikroben. (C. r. soc. de biologie **83**. 52—53. 24/1.* Inst. Pasteur.) Spiegel.

F. d'Herelle, *Über die Widerstandsfähigkeit der Bakterien gegen die Einwirkung des bakterienfressenden Mikroben.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 52; vorst. Ref.) Während gegenüber dem vollvirulenten Mikroben die Bakterien stets erliegen, zeigt sich, daß bei Anwendung von schon etwas geschwächten Stämmen einzelne Bakterien, ehe sie befallen werden, eine Widerstandsfähigkeit erwerben können, die eine wirkliche Immunität darstellt. Auch dann wird das Medium klar, beginnt aber nach einigen Tagen wieder sich zu trüben. U. Mk. zeigt sich dann der Anblick einer bescheidenen Kultur der betreffenden Bakterie in sonderbaren Involutionsformen, die durch ein spezifisches Serum agglutiniert werden können; die Überimpfung auf Agar bleibt gewöhnlich steril, liefert aber zuweilen spärliche, stets im trockensten Teile gelegene Kolonien, die bei Weiterimpfung n. Kulturen geben. (C. r. soc. de biologie **83**. 97—99. 31/1.* Inst. Pasteur.) Spiegel.

L. Panisset, *Galle und Milzbrandbakterie.* Die Meinungen darüber, ob Galle lytisch auf Milzbrandbakterien wirkt, sind geteilt. Vf. konnte eine solche Wrkg. auf keine Weise feststellen. Zusatz von Galle (vom Rinde oder vom Hunde) zu Bouillonkulturen vor oder nach der Entw., zu den Mikroben selbst oder zu ihren virulenten Prodd. scheint die pathogene Wrkg. nicht zu verändern, nur die morphologischen und färberischen Eigenschaften erleiden einige Änderungen. Die Galle der an Milzbrand gestorbenen Meerschweinchen ist ziemlich regelmäßig pathogen, und die darin enthaltene Bakterie ist es gleichfalls. (C. r. soc. de biologie **82**. 1318—19. 13/12.* 1919. École vétérinaire de Lyon, Service des maladies contagieuses.) Spiegel.

4. Tierphysiologie.

Jules Amar, *Atmung in begrenzter Luft.* Unterss. nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1219; C. **1919**. III. 893) beschriebenen Methode zeigen, daß der Einfluß des Atmens in abgegrenzter, daher an CO_2 reicher Luft sich nach zwei Richtungen geltend macht: 1. Er erniedrigt die „Hämatose" u. verlangsamt die Betätigung der Zelle; daher kommt das Blaßwerden u. die Kraftlosigkeit der mit CO_2 Vergifteten. — 2. Er steigert die Ventilation durch Vertiefung der Atmung u. Verstärkung der Ausatmungsenergie zu besserer Entleerung der Lungen; hierin liegt ein nervöser Abwehrmechanismus, der selbst bei Tuberkulösen besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 667—70. 13/10. [6/10.*] 1919.) Spiegel.

A. Rochaix, *Physiologische Grundlagen der Ernährung.* Vf. erörtert in ge-

meinverständlicher Weise die physiologischen Grundlagen der modernen rationellen Ernährungsweise. (Bull. Sciences Pharmacol. **26**. 413—24. Okt. 520—31. Dez. 1919. Faculté de Lyon, Inst. bactériologique.) MANZ.

F. Maignon, *Die Überlegenheit der Kohlenhydrate über die Fette bei der Sparwirkung gegenüber dem Eiweiß ist vereinbar mit der Überlegenheit der Fette über die Kohlenhydrate bei der Ausnutzung der Eiweißstoffe.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 400. 806; C. **1919**. III. 441. 686.) Der scheinbare Widerspruch zwischen beiden Tatsachen löst sich auf, wenn man zur Erklärung der Eiweißfixierung mit LANDERGREN, FALTA und GIGON annimmt, daß der Organismus stets Zucker braucht, und ferner annimmt, daß das Fett, unfähig, solchen zu liefern, die Zerstörung einer entsprechenden Menge Eiweiß zum Zwecke der Zuckerbildung nötig macht. Danach wirken bei Ernährung mit Eiweiß u. Fett zwei Einflüsse einander entgegen, die Notwendigkeit, Glykogen auf Kosten eines Teiles von dem zugeführten Eiweiß zu erzeugen, und die bessere Ausnutzung des Restes für die Eiweißbildung. Beim Hunde, wo die Fähigkeit zur Eiweißausnutzung größer ist als bei der weißen Ratte, muß dann der erste Einfluß überwiegen, bei der Ratte der zweite. (C. r. soc. de biologie **82**. 1358—60. 27/12.* 1919.) SPIEGEL.

F. Maignon, *Antwort auf die Mitteilung von Herrn E.-F. Terroine „Über eine neue Auffassung der Bedeutung der verschiedenen Nahrungsmittel in der Ernährung.* (Vgl. TERROINE, C. r. soc. de biologie **82**. 574; C. **1919**. III. 498.) Vf. erörtert die von TERROINE, zum Teil auch von BIERRY (C. r. soc. de biologie **82**. 808; C. **1919**. III. 686) gegen seine Anschauungen erhobenen Einwände (vgl. auch C. r. soc. de biologie **82**. 1358; vorst. Ref.) im ablehnenden Sinne. (C. r. soc. de biologie **82**. 1360—62. 27/12.* 1919.) SPIEGEL.

Cl. Gautier und **Ph. Riel**, *Über die Ernährung der Raupen der Pieris- und Euchloearten.* Es wird auf die enge chemische Verwandtschaft aller derjenigen Pflanzenfamilien hingewiesen, auf deren Vertretern die als polyphag angesprochenen Raupen der beiden genannten Familien sich ernähren. (C. r. soc. de biologie **82**. 1371—74. 27/12.* 1919.) SPIEGEL.

Casimir Funk, *Wirkung von Substanzen, welche den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussen, auf die experimentelle Beri-beri.* Eine Reihe von Substanzen, welche bekanntermaßen den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussen, nämlich Traubenzucker, Adrenalin, Pituitrin, Schilddrüse und Nebenschilddrüsen, wurden normalen Tauben und mit poliertem Reis ernährten Tauben gegeben, und der Blutzuckergehalt, das Glykogen in der Leber u. der Aminostickstoffgehalt des Blutes bestimmt, andererseits wurde bei einer Reihe mit poliertem Reis ernährter Tiere der Einfluß dieser Substanzen auf das Auftreten der Symptome und die Zeit bis zum Eintritt des Todes genau verfolgt u. mit den Erscheinungen bei gleichartig ernährten Kontrolltieren verglichen. — In allen Versuchen wurde der Blutzucker bei den mit poliertem Reis gefütterten Tauben im Durchschnitt erheblich höher als bei den normal ernährten gefunden. Die Verss., welche im übrigen große Schwankungen in den erhaltenen Werten ergeben, lassen erkennen, daß Glucose bei den Reistieren u. den normal gefütterten Glykogen zum Verschwinden bringt u. eine Abnahme des Blutzuckers zur Folge hat. Phlorhizin rief bei den Kontrollen eine Zunahme des Glykogens u. des Zuckers hervor, bei den Reistieren eine Abnahme des Glykogens und eine geringe Zunahme des Zuckers. Adrenalin und Pituitrin hatten auf den Kohlenhydratstoffwechsel keinen nachweisbaren Einfluß — Schilddrüsen riefen bei den Reistieren eine beträchtliche Zunahme des Zuckers hervor, bei beiden Reihen von Tieren ein Verschwinden des Glykogens und eine Zunahme des Amino-N. Nebenschilddrüsen führten zu vermehrtem Glykogengehalt der Leber, mäßiger Zunahme des Blutzuckers und Abnahme des Amino-N.

Bei den Fütterungsversuchen schien Phlorhizin den Ausbruch der Beri-

beri zu beschleunigen u. den Gewichtsverlust zu vermehren, Adrenalin die Lebenszeit der Tiere abzukürzen. Von den mit Schilddrüsen behandelten sechs Tieren entwickelte nur eines Beri-beri, die anderen starben rasch unter starkem Gewichtsverlust; die mit Nebenschilddrüsen behandelten zeigten frühzeitig Beri-beri-Symptome u. starben gleichzeitig mit den Kontrolltieren, aber unter etwas größerer Gewichtsabnahme. (Journ. of Physiol. **53**. 247—56. 3/12. 1919.) Aron.

Ernst Frey, *Das Gesetz der Abwanderung intravenös injizierten Stoffes aus dem Blute und seine Verteilung auf Blut und Gewebe.* Rechnerische Auswertung alter Verss., in denen Jodide, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Bromide und Chloride intravenös injiziert worden waren, dann die Konz. im Blut und die Ausscheidung im Harn verfolgt worden war. Zu dem angegebenen Zwecke wird die „Blutkonz." u. die „Gewebskonz." ermittelt; letztere ergibt sich durch Abzug des Harnverlustes und der im Blut verbliebenen Menge von den anfänglich injizierten Grammen der Substanz. Die Abwanderung eines injizierten Stoffes folgt den Gesetzen der Diffusion, d. h. die Geschwindigkeit des Übertrittes von intravenös injizierten Substanzen aus der Blutbahn ist dem jeweiligen Konzentrationsunterschied proportional, und schließlich verteilt sich die Substanz mit gleicher Konz. auf Plasma und Gewebe. (Pflügers Arch. d. Physiol. **177**. 110—56. 27/11. [1/6.] 1919. Marburg a. d. L. Pharmak. Inst.) Aron.

G. B. Fleming, *Kohlenhydratstoffwechsel bei Enten.* Bei Enten wird der Gaswechsel durch die Nahrung in gleicher Weise beeinflußt wie bei Säugetieren. Injektion von Adrenalin oder Entfernung des Pankreas ruft bei Enten Hyperglykämie hervor. Innerhalb $^1/_2$ Stde. nach Injektion von Adrenalin steigt der respiratorische Quotient u. fällt innerhalb der nächsten $^1/_2$ Std. wieder. Die Zunahme des respiratorischen Quotienten nach der Injektion von Adrenalin beim hungernden Tiere deutet auf eine Kohlenhydratmobilisation, aber das Bestehenbleiben der Hyperglykämie nach dem Absinken des respiratorischen Quotienten spricht dafür, daß Adrenalin die innere Sekretion des Pankreas hemmt. — Weder Unterbindung der Pfortader, noch Exzision des Pankreas, noch beide Operationen zusammen rufen eine Zunahme des respiratorischen Quotienten hervor, auch nicht nach Traubenzuckergaben. Wahrscheinlich sind beim Pankreasdiabetes die Gewebe unfähig, Kohlenhydrat zu verwerten, und die Leber ist nicht der einzige Sitz der Stoffwechselstörung. (Journ. of Physiol. **53**. 236—46. 3/12. 1919. Glasgow, Physiol. Univ.-Abt.) Aron.

Cl. Gautier und **Ch. Hervieux**, *Indoxylurie im Gefolge der Injektion von Indol in die Leber mittels Bauchvene beim Frosche.* Vff. hatten früher die Beteiligung der Leber am Zustandekommen der Indoxylurie dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sie ihr Ausbleiben nach Injektion von Indol in den Rückenlymphsack des Frosches, die sonst das Auftreten bedingt, in dem Falle feststellten, daß zuvor die Leber entfernt wurde. Dieser Beweis wird jetzt durch die Feststellung ergänzt, daß nach Injektion des Indols in die Bauchvene stets Indoxyl im Harne in beträchtlicher Menge erscheint. Dieses Auftreten beginnt bereits 6 Stdn. nach der Injektion und dauert mehrere Tage an. (C. r. soc. de biologie **82**. 1302—4. 13/12.* 1919. Lab. von Prof. Porcher.) Spiegel.

Léon Blum und **Nakano**, *Beitrag zum Studium der Hyperglykämie. Ihr Einfluß auf die Bildung der Acetonkörper.* Wenn man bei Kaninchen, Hunden oder Menschen β-Oxybuttersäure in Form des Na-Salzes injiziert, treten keine merklichen Mengen Diessigsäure im Harn auf; erzeugt man aber gleichzeitig eine Störung der Leberfunktion, beispielsweise durch Chloroformanästhesie, so kommt es zu sehr deutlicher Acetonurie. Eine solche ließ sich nun auch erzielen, wenn man gleichzeitig mit dem Oxybutyrat größere Mengen Glucose in die Vene fließen ließ, während NaCl-Lsg. keine solche Wrkg. hatte. Der Gehalt des Harnes an Aceton-

körpern stand im Verhältnis zur Stärke der erzeugten Hyperglykämie. Ein Einfluß etwa durch die Glucose hervorgerufener Diurese konnte ausgeschaltet werden. Auch bei durch Adrenalin hervorgerufener Glykosurie fanden sich ähnliche Verhältnisse. (C. r. soc. de biologie **82**. 1435—38. 27/12. [19/12.*] 1919. Straßburg, Lab. d. medizin. Klinik.) SPIEGEL.

J. Verne, *Experimentelle Bildung von Melanin bei den Krustentieren.* Bei manchen Krustentieren, z. B. Cancer pagurus und Carcinus moenas, enthält nur die Unterhaut der Rückenfläche ausgebildete Melanophoren, während die dem Lichte nicht ausgesetzten Seiten- und Bauchflächen nur einen bräunlichen Farbstoff enthalten. Dieser konnte durch die verschiedene Tyrosinasen, auch durch die in dem Melanin enthaltenden Gewebe (nur in diesem) der betreffenden Tiere selbst vorhandene, in Melanin verwandelt werden. (C. r. soc. de biologie **82**. 1319—21. Paris, Lab. d'histologie de la Faculté de médecine.) SPIEGEL.

J. S. Haldane, A. M. Kellas und **E. L. Kennaway**, *Versuche über die Anpassung an verminderten Atmosphärendruck.* Die Erscheinungen der Anoxyhämie sind weniger ausgesprochen, wenn nur der O_2-Gehalt der Atmungsluft herabgesetzt wird, als wenn in entsprechendem Maße auch der atmosphärische Druck vermindert wird. Bei verschiedenen Personen ist die Schwere der Erscheinungen nicht immer der Blaufärbung von Lippen und Gesicht proportional, und einzelne Symptome variieren ein gut Teil. Während der Anoxyhämie ist eine sehr ausgesprochene Abnahme der Säureausscheidung durch die Nieren u. eine weniger ausgesprochene Verminderung der NH_3-Ausscheidung nachzuweisen. An den verminderten Atmosphärendruck können sich Personen teilweise akklimatisieren; das ist wohl dadurch möglich, daß die innere Abgabe von O_2 durch das Lungenepithel zunimmt.

Durch eine einfache Vermehrung der Respiration und Zirkulation kann die Anoxyhämie nicht behoben werden. Die bei der Akklimatisation an niederen Atmosphärendruck anscheinend vorhandene leichte Acidosis ist in Wirklichkeit nur eine unvollkommene Kompensation einer „Alkalosis“, welche durch die infolge der Anoxyhämie eintretende Zunahme der Atmung bedingt ist. (Journ. f. Physiol. **53**. 181—206. 3/12. 1919.) ARON.

W. Storm van Leeuwen und **J. W. Le Heux**, *Über den Zusammenhang zwischen Konzentration und Wirkung von verschiedenen Arzneimitteln.* Für den Zusammenhang zwischen Konz. und Wrkg. bei verschiedenen Arzneimitteln werden zwei Hauptformen unterschieden. Bei Typus I. verläuft die Konzentrationswirkungskurve als gerade Linie derart, daß wenn für eine Wrkg. $^1/_2\,a$ eine Konz. 2 nötig ist, eine Konz. 4 auch eine doppelt so große Wrkg. a hat. Zu den Stoffen, welche diesem Typus I. folgen, gehören vor allen Dingen die Narkotica, welche leicht in Lipoid l. sind. Da die Verteilung dieser Stoffe zwischen lipoidreichen und lipoidarmen Geweben in derselben Weise verläuft wie ihre Konzentrationswirkungskurve, so ist es sehr wahrscheinlich, daß ihre Wrkg. im geraden Verhältnis steht zu der Menge, welche an der Stelle im Körper anwesend ist, wo das Gift seine Wrkg. entfalten muß.

Beim Typus II. geht die Steigerung der Wrkg. nicht parallel mit der Steigerung der Konz. Es gibt vielmehr erst ein Stadium, in dem bei geringer Steigerung der Konz. die Wrkg. stark zunimmt, dann ein zweites, in welchem starke Steigerung der Konz. eine nur geringe Erhöhung der Wrkg. zur Folge hat. In dieser Art verhalten sich die Basen. Der Verlauf ihrer Konzentrationswirkungskurve stimmt mit dem ihrer Adsorptionsisotherme überein. Es ist möglich, daß diese Alkaloide an den Stellen, wo sie wirken, spezifisch adsorbiert werden, u. daß demnach auch ihre Wrkg. in geradem Verhältnis steht zu der Menge des Giftes an der Stelle, wo es einwirkt. — Durch diese Annahme kann der große Unterschied im Verlaufe der Konzentrationswirkungskurven der in Lipoid l. Narkotica

einerseits und der Alkaloide andererseits erklärt werden. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **177**. 250—68. 27/11. [15/7.] 1919. Utrecht, Pharmakol. Inst. Reichs-Univ.) ARON.

G. Liljestrand, M. van der Made und **W. Storm van Leeuwen**, *Zur Konzentrationswirkungskurve des Scopolamins.* Der Verlauf der Konzentrationswirkungskurve des Scopolamins entsprach vollkommen dem für Alkaloide geltenden Typus (vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **177**. 250; vorst. Ref.) Nach kleinen Dosen Scopolamin tritt beim Kaninchen eine leichte narkotische Wrkg. ein. Bei höheren Dosen wird die Narkose tiefer. Gibt man Kaninchen sehr große Mengen von Scopolamin, so kann die narkotische Wrkg. noch zunehmen, aber in der Regel tritt nach derartigen Dosen beim Kaninchen eine gesteigerte Reflexerregbarkeit (neben einer gewissen Benommenheit) auf, wie dies auch für das Morphin mitunter der Fall ist. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **177**. 269—75. 27/11. [15/7.] 1919. Utrecht, Pharmakol. Inst. Reichs-Univ.) ARON.

J. N. Langley, *Vasomotorische Zentren.* Teil II. *Beobachtungen über die Wirkung des Strychnins.* (Teil I vgl. Journ. of Physiol. **53**. 120; C. **1920**. I. 96.) Katzen wurden nach SHERRINGTONs Methode enthirnt, curarisiert und erhielten dann Strychnininjektionen. Durch kleine Mengen Strychnin wird die bei submaximaler Reizung des Rückenmarks eintretende Blutdrucksteigerung verstärkt, bei größeren Gaben Strychnin die Wrkg. der Rückenmarksreizung herabgesetzt. Strychnin verursacht einen anscheinend maximalen Anstieg des Blutdrucks nach Entfernung der Nebenniere, einen geringeren nach Entfernung der gesamten Baucheingeweide. Es wird angenommen, daß Strychnin auf die Hautgefäße ebenso wie auf die Eingeweidegefäße kontrahierend wirkt. — Strychnin verwandelt nicht gefäßerweiternde in gefäßkontrahierende Reize. Nach großen Gaben von Ergotoxin ruft Strychnin eine wahrscheinlich peripher bedingte Blutdrucksenkung hervor. — Bei anästhesierten Tieren kann Strychnin nach anfänglichem Sinken einen langsamen Anstieg des Blutdrucks hervorrufen, so daß angenommen werden muß, Strychnin wirke auf oberhalb des Rückenmarks gelegene Zentren. (Journ. of Physiol. **53**. 147—61. 3/12. 1919. Cambridge, Physiol. Lab.) ARON.

Jacques Parisot und **Louis Caussade**, *Experimentelle Globinurie.* Wird Globin Kaninchen intravenös zugeführt, so wird es bis zu einem Grenzwerte im Organismus zurückgehalten, darüber hinaus aber alsbald mit dem Harn ausgeschieden. In großen Gaben wirkt es wie ein heterogenes Gift, indem es eine vorübergehende Nephritis hervorruft, ohne daß dabei eine besondere Empfindlichkeit der Niere gegenüber neuen Globininjektionen erzeugt zu werden scheint. (C. r. soc. de biologie **82**. 1409—11. 27/12. [9/12.*] 1919). SPIEGEL.

Jacques Parisot und **L. Caussade**, *Veränderungen der Ausscheidung von Globin im Harn je nach den Wegen der Einverleibung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1409; vorst. Ref.) Über das Ergebnis bei Injektion in eine periphere Vene ist bereits berichtet. Nach direkter Injektion in eine Arterie (Carotis) erfolgt der Übertritt in den Harn schon bei kleineren Mengen; nach Injektion in eine Bauchvene erfolgt die Ausscheidung bei Überschreitung des Grenzwertes langsamer als nach Benutzung der Ohrvene, im übrigen in gleicher Weise; ähnlich ist das Verhältnis nach Injektion in eine Darmarterie. Weder Leber, noch Darm wirken demnach merklich hemmend oder reduzierend auf die in ihr Gefäßsystem eingeführten heterogenen Eiweißstoffe. (C. r. soc. de biologie **82**. 1411—13. 27/12. [9/12.*] 1919.) SPIEGEL.

Rohleder, *Organotherapie des Prostatismus (Prostatahyper- und -atrophie).* Zur Behandlung der genannten Krankheitserscheinungen empfiehlt Vf., Hodenpräparate zu verwenden. Günstige Ergebnisse mit Testogan und Hormospermin (Hersteller:

HENNING) werden mitgeteilt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 70—72. 15/1. Leipzig-Gohlis). BORINSKI.

W. Storm van Leeuwen und **M. van der Made**, *Über den Synergismus von Arzneimitteln.* IV. Mitteilung. *Scopolamin-Morphin.* (III. Mitt. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **174**. 120; C. **1919**. I. 884.) Die beim Menschen für gewisse Fälle nachgewiesene Potenzierung der narkotischen Wrkg. von Strychnin u. Scopolamin besteht beim Kaninchen (Unters. der Großhirnnarkose u. der Rückenmarksreflexe) und beim Hunde (Unters. der Großhirnnarkose) nicht. Die Wrkg. von kleinen Dosen Morphin wird durch die erregende Wrkg. des Scopolamins sogar abgeschwächt; die Wrkg. von größeren Dosen Morphin scheint durch Scopolamin etwas verstärkt zu werden, es wird dabei offenbar die erregende Wrkg. des Scopolamins unterdrückt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **177**. 276—93. 27/11. [15/7.] 1919. Utrecht, Pharmakol. Inst. Reichs-Univ.) ARON.

W. Sp., *Vergiftung durch Benzoldampf.* Anläßlich der Veröffentlichung von LEYBOLD (Journ. f. Gasbeleuchtung **62**. 177; C. **1919**. III. 399) werden weitere Betriebserfahrungen mitgeteilt. Benzoldampf bei größerer Verdünnung übt nach gemachten Beobachtungen keine besonderen nachteiligen Folgen auf den menschlichen Organismus auch nach längerer Einw. aus; dagegen kann Benzoldampf in mehr konz. Zustand und in geschlossenen Räumen in kurzer Zeit einschläfernd und lähmend wirken und unter Umständen den Erstickungstod herbeiführen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **62**. 656. 1/11. 1919.) PFLÜCKE.

Marchadier und **Goujon**, *Giftigkeit der Kakaoschalen.* (Ann. des Falsifications **12**. 283—87. Sept.-Okt. 1919. — C. **1920**. I. 274.) MANZ.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

R. H. Kahn, *Beiträge zur Lehre vom Muskeltonus.* I. *Über den Zustand der Muskeln der vorderen Extremitäten des Frosches während der Umklammerung.* Eine colorimetrische Methode zur Best. des *Kreatinins* in der Muskulatur wurde ausgearbeitet, bei welcher der durch Kochen mit NaCl u. Essigsäure erhaltene Auszug der Muskulatur mit HCl angesäuert, mit Pikrinsäure und NaOH versetzt und in bestimmter Verdünnung im FLEISCHLschen Hämometer mit dem dort vorhandenen Rubinglaskeil verglichen wurde. Die Anwesenheit von Zucker wirkt bei dieser Best. störend; die Best. des Kreatins in der Muskulatur wird durch diese Komplikation nicht betroffen, wohl aber die in dem Kammerwasser des Auges. Die Muskeln der vorderen Extremitäten des Frosches weisen während der Umklammerung gegenüber der übrigen Muskulatur eine Verminderung des Kreatingehaltes auf. Während ruhiger Umklammerung sind an der in dauernder Verkürzung, bezw. Spannung befindlichen Muskulatur der vorderen Extremitäten keine Aktionsströme nachweisbar. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **177**. 294—303. 27/11. [21/7.] 1919. Prag, Physiol. Inst. Deutsche Univ.) ARON.

Alfred Trautmann, *Die Milchdrüse thyreopriver Ziegen.* Nach der Schilddrüsenexstirpation tritt bei Ziegen, die in der Lactation stehen, sehr bald ein erheblicher Abfall der Milchproduktion ein. Die Agalactie entsteht viel früher als bei nicht thyreopriven Tieren. Hand in Hand mit dem raschen und erheblichen Abfall der Menge der täglich produzierten Milch geht eine Veränderung der Farbe und Zus. der Milch. Neben der Minderung der Milchsekretion läßt sich eine Atrophie der Mamma und ihrer Zitzen erkennen, die sich nach Eintritt der Agalactie noch erheblich steigert. Durch die Vermehrung des interalveolären (intralobulären) und darauf auch des interlobulären Bindegewebes wird das Parenchym der Milchdrüsenläppchen atrophisch. Der Ausfall der Funktion der Thyreoidea wirkt also schädigend auf die Struktur der lactierenden Milchdrüse und damit auf ihre Funktion. Die in ihr ablaufenden Veränderungen sind degenerativer Natur.

— Ziegen, denen nach der Thyreoidektomie Thyreoidintabletten verabreicht wurden, lassen vermutlich nicht so schnell und nicht so erhebliche Veränderungen des Milchdrüsengewebes erkennen, wie solche, denen keine Tabletten gegeben werden. (Pflügers Arch. d. Physiol. **177**. 239—49. 27/11. [3/7.] 1919. Dresden, Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule.) Aron.

T. J. Honeyman, *Die Thymus und die Tetanie.* Exstirpation der Thymus zusammen mit den Nebenschilddrüsen beim Meerschweinchen wirkt in keiner Weise auf das Auftreten der parathyreopriven Tetanie, und es ist deshalb unwahrscheinlich, daß die Thymus irgend eine Substanz enthält, welche Tetanie hervorzurufen vermag oder eine solche Substanz ausscheidet. (Journ. of Physiol. **53**. 207—10. 3/12. 1919. Glasgow, Physiol. Univ.-Lab.) Aron.

R. Klinger, *Versuche über den Einfluß der Hypophyse auf das Wachstum.* Jungen Meerschweinchen wurde wöchentlich einmal eine durch kurzes Verreiben frischer Meerschweinchenhypophysen in physiologischer NaCl-Lsg. hergestellte Emulsion intraperitoneal injiziert, und die Gewichtskurve dieser Tiere mit derjenigen gleich ernährter Kontrolltiere verglichen, welche an Stelle von Hypophysen eine Leberemulsion injiziert erhielten. Außerdem wurden bei 8 Meerschweinchen ganze Vorder-, bezw. Hinterlappen von Hypophysen in wöchentlichen Zwischenräumen implantiert. Weder bei der einen, noch der anderen Art parenteraler Zufuhr artgleicher Hypophysensubstanz war innerhalb von 2—5 Monaten ein Einfluß auf das Wachstum im Vergleich zu den Kontrolltieren zu bemerken. (Pflügers Arch. d. Physiol. **177**. 232—38. 27/11. [3/7.] 1919. Zürich. Univ.-Hygiene-Inst.) Aron.

Ernst Frey, *Das Gesetz der Sekretion der Nierenepithelien. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. XIV.* Den folgenden Berechnungen liegen die gleichen Versuche zugrunde, auf die sich auch die frühere (Pflügers Arch. d. Physiol. **177**. 110; C. **1920**. I. 434) Arbeit stützte. Die Einengung des Harnes und die Anreicherung mit körperfremdem Stoff durch Sekretion verlaufen gleichsinnig; beide Vorgänge sind also nicht räumlich und zeitlich getrennt, sondern beide, Wasser-Rückresorption wie auch Sekretion finden in den Harnkanälchen gleichzeitig statt. — Auf induktivem Wege wird das Gesetz für die Sekretionsgeschwindigkeit eines körperfremden Stoffes gefunden: Die Sekretion eines körperfremden Stoffes ist abhängig von der schon vorhandenen Konz. des Harnes an diesem Stoffe, die Sekretionsgeschwindigkeit der schon vorhandenen Harnkonz. direkt proportional. Die schon vorhandene Harnkonz. an auszuscheidendem Stoff stellt den Reiz für die weitere Sekretion der Kanälchen dar. In der Formel für die Sekretionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(\text{fil} + x)\,O}{PH} \cdot \frac{\Delta\,\text{Harn}}{\Delta\,\text{Blut}}$$

bezeichnet x die Menge des in einer bestimmten Zeit (t) sezernierten Stoffes in Grammen, O die Größe der Sekretionsfläche, fil die filtrierten Gramme, PH den provisorischen Harn. Bei Einführung der Zeit an Stelle des Δ ergibt sich:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(\text{fil} + x)\,O}{PH}(1 + \text{ct})$$

Die Nierenzelle verfügt über die Fähigkeit, die körperfremden Stoffe in mol. Verhältnis gegen NaCl auszutauschen, ihrer Bewegung eine entgegengesetzte Richtung zu geben. Damit an der Grenze der Zelle diese Stoffe durch Diffusion austreten können, und damit eine Wanderung eintreten kann, ohne daß osmotische Druckdifferenzen auftreten, muß der körperfremde Stoff in der Harnkonz., das NaCl in der Blutkonz. in der Zelle vorhanden sein. Dann findet der Austausch nach Art einer Rk. statt. Ihre Geschwindigkeit ist proportional den Prodd. der beiden Konzz., und da die NaCl-Konz. des Blutes konstant ist, proportional der Harnkonz. an körperfremdem Stoff. Diese Überlegung erfordert das oben ange-

gebene empirisch gefundene Gesetz. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **177**. 157—212. 27/11. [1/6.] 1919. Marburg a. d. L. Pharmakol. Inst.) ARON.

C. H. Kellaway, *Die Hyperglykämie der Asphyxie und der Anteil der Nebennieren daran.* Die bei der Asphyxie auftretende beschleunigte Adrenalinausscheidung und Zunahme des Blutzuckers sind hauptsächlich durch den O_2-Mangel bedingt; der CO_2-Überschuß wirkt höchstens unterstützend. Die beiden Erscheinungen kommen durch Einw. auf das Zentralnervensystem zustande, indem der Splanchnicus den Reiz übermittelt. Wird der Splanchnicus durchschnitten, so ruft starke Anoxyhämie beide Erscheinungen durch periphere Wrkg. hervor. Die Zunahme des Blutzuckers ist nur zum Teil durch die vermehrte Abgabe von Adrenalin bedingt. (Journ. of Physiol. **53**. 211—54. 3/12. 1919. Mediz. Forschungs-Komitee. Abt. f. Biochemie u. Pharmakol.) ARON.

W. M. Bayliss, *Die Neutralität des Blutes.* Injektion von Säuremengen, die hinreichen, die Hälfte des Dicarbonates des Blutes zu neutralisieren, vermehren die H-Ionenkonz. des Plasmas. Der wichtigste Weg der Kompensation ist der durch Vermehrung der Lungenventilation und die dadurch bedingte Abnahme der CO_2 des Blutes. Ausscheidung der Säure durch die Nieren und NH_3-Bildung in der Leber spielen bei kurzen Verss. keine nachweisbare Rolle. Injiziertes Alkali wird nicht so rasch neutralisiert; die Hauptwrkg. ist hier die Ausscheidung alkalischen Urins. — Die Eiweißkörper des Plasmas wirken bei der Aufrechterhaltung der Neutralität nicht mit, soweit sich diese innerhalb der Grenzen bewegt, die im lebenden Organismus möglich sind, nämlich unter 10^{-4}-n. und über 10^{-10}-n. $NaHCO_3$ und Serumeiweißkörper kommen für den Transport der CO_2 von den Geweben zur Lunge nicht in Betracht. Das $NaHCO_3$ im Blut hat nur die Aufgabe, die H-Ionenkonz. zu regulieren, die Eiweißkörper geben einen kolloidalen osmotischen Druck und einen mäßigen Grad von Viscosität für das Plasma. — Eine einfache Methode, um die H-Ionenkonz. des Blutes mit Hilfe von Indicatoren, hauptsächlich Neutralrot, zu bestimmen, wird beschrieben. (Journ. of Physiol. **53**. 162—79. 3/12. 1919. London. University College. Physiol. Lab.) ARON.

Biscons und **Rouzaud**, *Vergleich des Gehaltes an Harnstoff und an Cholesterin in Gesamtblut und Serum.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 6; C. **1920**. I. 399.) Es besteht für den Harnstoffgehalt zwischen Gesamtblut u. Serum kein bestimmtes Verhältnis; er ist in jenem bald höher als in diesem, bald gleich, bald niedriger. Der Unterschied hängt nicht mit der Höhe des Gesamtgehaltes zusammen, wohl aber mit dem Zähigkeitsgrade, indem bei n. Zähigkeit Abweichungen selten sind, und große Abweichungen, meist zugunsten des Serums, hauptsächlich bei stark erhöhter Zähigkeit vorkommen. Den Abweichungen im Harnstoffgehalt entsprechen auch solche im Cholesteringehalte, fast immer im gleichen Sinne. (C. r. soc. de biologie **83**. 29—31. 17/1.*) SPIEGEL.

André Gratia, *Gerinnungswirkung des Staphylococcus auf Hirudinplasma.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1247; C. **1920**. I. 306.) Der Staphylococcus wirkt in vielfacher Beziehung ähnlich dem Thrombin. Wie dieses wirkt er gleich im gewöhnlichen und im paraffinierten Glase. Wie dieses bringt auch er Salzplasma, wenn auch schwieriger als Oxalatplasma, zur Gerinnung, und auch Hirudinplasma wird von ihm nach mehrstdg. Bebrütung völlig zum Erstarren gebracht. Aber die Art seiner Wrkg. hierbei scheint eine andere zu sein, als die des Thrombins. Während dieses nach den Angaben verschiedener Autoren das Hirudin neutralisiert, ist in dem nach der Staphylokokkengerinnung defibrinierten Hirudinplasma noch wirksames Hirudin vorhanden, dagegen weder Thrombin, noch Serozym, die sich hätten bilden müssen, wenn die Wrkg. des Hirudins einfach ausgeschaltet worden wäre. (C. r. soc. de biologie **82**. 1393—94. 27/12. [6/12.*] 1919. Brüssel, Lab. de Physiol. de l'Univ. libre.) SPIEGEL.

R. Picqué, **A. Lacoste** und **R. Lartigaut**, *Die frühzeitige Hypoglobulie bei großen Gliederwunden. Ihre Bedeutung für die Prognose und für die therapeutischen Indicationen.* Trotz etwa gleich starker Blutverluste zeigt sich nur bei einem Teile der Verwundeten zeitig eintretende Verminderung der Blutkörperchen. Es ist dies ein prognostisch sehr ungünstiges Symptom, das höchst energische Behandlung zur Pflicht macht. (C. r. soc. de biologie **82**. 1378—80. 27/12. [2/12.*] 1919.) Spiegel.

Shuzo Kozawa, *Bemerkung über die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für Glucose und Glucosamin.* Beim Menschen sind die roten Blutkörperchen des zirkulierenden Blutes für Blutzucker leicht durchgängig, beim Kaninchen undurchgängig, beim Hunde, nach der hämatokritischen Methode bestimmt, undurchlässig. Bei der Hyperglykämie der Diabetiker ist das Volumen der roten Blutkörperchen vermehrt. In keinem der untersuchten Fälle war der Gehalt der roten Blutkörperchen an Zucker höher, als der des Mediums, in welchem sie sich befanden. — Die roten Blutkörperchen des Menschen sind für Glucosamin durchlässig, die des Kaninchens, Hundes u. Pferdes undurchlässig. (Journ. of Physiol. **53**. 264—68. 3/12. 1919. Osaka. Medical College.) Aron.

Le Fèvre de Arric, *Wirkung des Staphylotoxins auf das Kaninchen. Einfluß des Alters der Tiere.* Das Toxin wurde von Kulturen auf Nährboden mit gekochtem Blut gewonnen, meist vom Staphylococcus aureus (solches vom Staph. albus wirkt ebenso). Es konnten Proben erhalten werden, die in Mengen von 5, 3 und selbst 2 ccm intravenös erwachsene Kaninchen von 2 bis 3 kg Gewicht in einigen Minuten töteten. Dieses Toxin bot die Symptome eines Krampfgiftes, das zunächst Atmungsstörungen, Zittern, fl. Stuhl, örtliche Muskelkontraktionen, später solche allgemeiner Art hervorruft; langsamere Vergiftung, durch mehr verd. Lsgg. oder geringere Mengen, führt oft zu Lähmung. Beim Meerschweinchen wirkt das Toxin viel schwächer und ungleichmäßiger. Beim Altern verliert es seine Wirksamkeit schnell, schon nach wenig Tagen ist es bedeutend geschwächt. Für Kaninchenblutkörper ist es erheblich lytisch, für Meerschweinchenblutkörper viel weniger. Junge Kaninchen sind gegen das Staphylotoxin weit widerstandsfähiger, als ausgewachsene. (C. r. soc. de biologie **82**. 1313—15. 13/12.* 1919.) Spiegel.

A. Paillot, *Die Karyokinetose; neue Tatsachen und allgemeine Betrachtungen.* (Vgl. C. r. de l'Acad. des sciences **169**. 396; C. **1919**. III. 838.) Die früher beschriebene Erscheinung konnte auch bei anderen Raupen, besonders bei denen von mehreren auf Kohl schmarotzenden Mamestraarten, festgestellt werden. Sie tritt hier früher als bei den Euproctis- und Lymantriaraupen ein und wird durch alle geprüften Arten entomophytischer Mikroben, selbst die wenigst pathogenen Coccobacillen, hervorgerufen, durch diese aber nur bei der ersten Tierpassage, wenn sie am wenigsten virulent sind. Erhitzen oder Filtration durch Porzellan ändert die Eigenschaften der Mikrobenemulsion nur wenig. Man muß daher die Karyokinetose als direkte Folge der Einw. eines besonderen bakteriellen Prod. auf die Makronucleocyten des Blutes ansehen; dieses Prod. wird selbst durch mehrere Minuten anhaltendes Kochen kaum verändert und erst oberhalb 100° schnell und vollständig zerstört. — Es wird dann die Ansicht, daß es sich um eine Immunitätsreaktion handle, näher begründet und auf die Ähnlichkeit mit gewissen Erscheinungen bei infizierten Wirbeltieren hingewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 740—42. 27/10. 1919.) Spiegel.

Americo Garibaldi, *Schilddrüse und erworbene Immunität. Über den Einfluß der Thyreoidektomie (beim Kaninchen) auf die Bildung heterohämolytischer Immunisierungssensibilisatoren.* Wenn die Tiere im Laufe des auf die Operation folgenden Monats gegen Hammelblutkörperchen immunisiert wurden, war der gegen diese hämolytische Gehalt ihres Serums deutlich höher als bei Kontrolltieren, die ohne

Operation in gleicher Weise immunisiert waren. Dies spricht für einen günstigen Einfluß der Schilddrüsenentfernung auf die Antikörper-B., und Vf. zeigt, daß auch einzelne Versuchsergebnisse früherer Untersucher in gleicher Richtung zu deuten sind. (C. r. soc. de biologie **83**. 15—16. 10/1.* Paris, Lab. de Pathol. expér. et comp. de la Faculté de Médecine.) SPIEGEL.

L. Launoy und **Lévy-Bruhl**, *Zur Bedeutung der Schilddrüse bei der Immunität.* Einspruch gegen die Angabe von GARIBALDI (C. r. soc. de biologie **83**. 15; vorst. Ref.), daß auch die Schlüsse der Vff. (Ann. Inst. Pasteur **29**. 213; C. **1915**. II. 551) nicht durch ihre Versuchsergebnisse begründet wären. Der Ausfall einzelner Verss. kann wohl im Sinne GARIBALDIS ausgelegt werden, die Gesamtergebnisse rechtfertigten aber die gegenteilige Auffassung. (C. r. soc. de biologie **83**. 90 bis 91. 31/1.*) SPIEGEL.

S. Belfanti, *Impfung gegen die Influenza (Grippe) und ihre Komplikationen.* Leitlinien für die Vaccinotherapie der Grippe. (Giorn. Farm. Chim. **68**. 5—7. Jan.-Febr. 1919.) GUGGENHEIM.

E. Hayward, *Das Friedmannsche Tuberkulosemittel.* Eine kurze Darstellung der Entstehungsgeschichte des FRIEDMANNschen Mittels. (Umschau **24**. 88—90. 31/1. Charlottenburg.) BORINSKI.

Arnold Netter und **Cosmovici**, *Serumkrankheit nach Injektionen von Rinderserum.* Eine Anzahl von Kindern wurde zur Behandlung des Keuchhustens anstatt mit Normal-Pferdeserum mit Normal-Rinderserum gespritzt, ebenso eine Frau mit Arthritis deformans. Auf den Verlauf des Keuchhustens waren die Einspritzungen ohne Einfluß, das Auftreten eines Serumexanthems wurde bei Normal-Rinderserum ebenso oft beobachtet wie bei Normal-Pferdeserum. Rinderserum besitzt also keinen Vorzug vor Pferdeserum. (C. r. soc. de biologie **82**. 1152—53. 15/11.* 1919.) ARON.

Hermann Dold, *Anaphylatoxin, charakterisiert durch eine eigenartige Flockungsphase der Serumglobuline.* Aus einer Zusammenstellung bisher ermittelter experimenteller Tatsachen geht hervor, daß die B. des Anaphylatoxins wesentlich von der Oberfläche u. speziell auch von der Qualität der Oberfläche der den frischen Seren zugefügten Agenzien abhängig ist. Nach Zusatz von Bakterienarten, welche als gute Anaphylatoxinbildner bekannt sind, tritt in den Aktivseren (dagegen nicht in den Inaktivseren) eine meist schon makroskopisch erkennbare Trübung auf, welche eine konstante Erscheinung ist und Beziehungen zur Giftb. erkennen läßt. Die Lupenbetrachtung bei gleichzeitiger Tyndallbeleuchtung der Sera ermöglicht einen genaueren Einblick in die sich abspielenden Strukturvorgänge. Durch seroskopische Beobachtungen ergab sich, daß in anaphylatoxinhaltigen Seren ein eigenartiger (trüber, klebriger) Flockungszustand vorhanden ist, welcher sich bald nach Einsaat geeigneter Agenzien (gute Anaphylatoxinbildner) entwickelt u. früher oder später in klärende Flockung und Sedimentierung übergeht. Nach Einsaat von schlechten Anaphylatoxinbildnern tritt dieser charakteristische Flockungszustand nicht so deutlich oder gar nicht auf. Der Ablauf dieses Flockungsprozesses ist hauptsächlich abhängig: a) von der Frische (Aktivität) des Serums, b) von der Serumart, c) von der Beschaffenheit der zugesetzten Agenzien, d) von dem Mengenverhältnis zwischen Serum und zugefügtem Agens, e) von der Temperatur, f) von der Gegenwart und Menge spezifischer Amboceptoren. Es zeigte sich, daß diese eigenartige Flockungsphase unter den gleichen Verhältnissen u. Bedingungen vorhanden ist, unter denen das Bakterienanaphylatoxin existiert. Wenn man das fertige Anaphylatoxin nachträglich besalzt (besonders mit Natriumacetat), so tritt zugleich mit einer leichten Dispersion eine gewisse Stabilisierung des Flockungszustandes und Konservierung der Giftwrkg. ein. Die Wirkungsweise des Giftes wird dabei etwas verändert. Es wird schließlich die Bedeutung dieser serosko-

pischen Beobachtungen für die Auffassung des Mechanismus der Anaphylatoxinwirkung, der aktiven und passiven Anaphylaxie, der primären Serumgiftigkeit, der Serumkrankheit u. der Idiosynkrasien erörtert. (Arch. f. Hyg. **89**. 101—29. [21/10. 1919.] Halle, Hygien. Inst. der Univ.) Borinski.

F. Widal und **Pasteur Vallery-Radot**, *Anaphylaxie gegen Antipyrin nach langer Sensibilisierung. Entsensibilisierung.* Eine Kranke hatte 9 Jahre lang Antipyrin gut vertragen, dann traten jedesmal nach der Darreichung bestimmte Hauterscheinungen ein, die als echt anaphylaktische angesprochen werden. Sie benutzte es trotzdem in den folgenden 9 Jahren, ehe sie davon Abstand nahm. Noch 7 Jahre nachher rief die Darreichung von Antipyrin, gleichviel ob in kleinen oder größeren Mengen, die gleichen Erscheinungen hervor, die dann aber aufhörten, als mehrere Wochen lang das Medikament von neuem angewendet worden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 219—24. 26/1. [12/1.*].) Spiegel.

Otakar Laxa, *Die biochemischen Unterschiede zwischen Schaf- und Kuhmilch.* Bei Unterss. von Erzeugnissen beiderlei Arten Milch hat Vf. Unterschiede in Betreff des Bakterien- u. Pilzwachstums festgestellt, die Anlaß zu weiteren Unterss. gaben. Dabei zeigten Milchsäurebakterien der Art Bacterium lactis acidi, die in Molken von Schaf- und Kuhmilch ausgesät worden waren, zwar verschiedene Säuerung, die jedoch nicht ausgesprochen genug war, um zur Unterscheidung dienen zu können. Ebenso verhielt sich Bacillus bulgaricus. Die größten Unterschiede zeigten sich aber mit Bacterium coli commune, das in Molken von Kuhmilch viel Gas entwickelt, während es in Molken von Schafmilch nur wenig Gas bildet. Yoghurthefe gab nach zweitägiger Einw. bei 37° auf Molken von Schafmilch 1,6, von Kuhmilch 2,28 Raum-% A. Buttersäurebakterien erzeugten in Kuhmilch die ausgesprochene Buttersäuregärung, in Schafmilch dagegen wurde eine große Menge Milchsäure und sehr wenig Buttersäure erzeugt, so daß die Gärung einen milchsäureartigen Anschein gewinnt. Dieses Verhalten der Buttersäurebakterien gibt auch eine Erklärung für die Gärung des Urda, vergorener Schafmolke der Karpathen, in der Vf. 1,66% Milchsäure und 0,22% Buttersäure gefunden hat (Revue générale du Lait **1909**); in seltenen Fällen enthält der Urda aber auch mehr Buttersäure als Milchsäure. — Mit peptonisierenden Bakterien (Bacillus fluorescens liquefaciens, Tyrothrix und Paraplectrum) wurden große Unterschiede zwischen beiderlei Milcharten nicht bemerkt. Von Schimmelpilzen wurden Oidium lactis und Camemberti, verschiedene Penicilliumarten, eine Mucorart und Cladosporium herbarum untersucht. Die Peptonisierung des Caseins erfolgte mit diesen Pilzen in Kuhmilch sehr schnell, dagegen war sie in Schafmilch in der ersten Woche fast unmerkbar. Unterss., hierauf eine Unterscheidung beiderlei Milcharten zu gründen, sind noch nicht beendet. Die Ergebnisse stimmen aber mit den praktischen Erfahrungen überein, insofern es für die Herst. von Schimmelkäsen von Vorteil ist, wenn dazu Kuh- u. Schafmilch gemischt verwendet werden. (Revue générale du Lait **9**. Nr. 23 [1914]. Sep. vom Vf. 10/1. 8 Seiten.) Rühle.

André Gratia, *Untersuchung eines traumatischen Pleuraergusses unter dem Gesichtspunkte der Blutgerinnung.* Als Ergebnis der im einzelnen hier nicht wiederzugebenden Verss. verzeichnet Vf., daß normalerweise ein traumatischer Pleuraerguß, durch Punktion gewonnen, fl. bleibt und defibriniertes Blut darstellt, das keines der Gerinnungselemente mehr enthält, weder Fibrinogen, noch Cytozym, noch Serozym, noch Thrombin, dagegen große Mengen Antithrombin, und das nach Erhitzen auf 56° die Fähigkeit zur Ausflockung von Fibrinogen besitzt. Wenn ein Erguß in vitro gerinnt, muß er entweder Blut enthalten, das infolge einer zu weit getriebenen Punktion frisch durch die Wunde ergossen wurde, oder ein Exsudat, das in der Höhlung dank dem Schutze durch das seröse, zeitweilig vernarbte Endothel,

nicht zur Gerinnung kam. (C. r. soc. de biologie **82**. 1395—97. 27/12. [6/12.*] 1919. La Panne, Lab. de l'ambulance „Océan".) Spiegel.

Knud Sand, *Versuche über die innere Sekretion der Geschlechtsdrüsen, speziell über experimentellen Hermaphroditismus.* Bei Meerschweinchen und Ratten wurden in den ersten Lebensmonaten Überpflanzungsversuche von Hoden und Eierstöcken gemacht, u. zwar homologe (zwischen Tieren gleichen Geschlechts) u. heterologe (zwischen Tieren verschiedenen Geschlechtes). Durch gleichzeitige Überpflanzung von Hoden u. Eierstöcken auf vorher durch Kastration infantilisierte Tiere konnten experimentell typische Hermaphroditen erzeugt werden, welche sich körperlich und psychisch abwechselnd wie männliche und weibliche Tiere, also Hermaphroditen verhielten. Eierstöcke, welche in die Hoden eingepflanzt werden, finden dort gute Entwicklungsbedingungen. Es besteht ein Antagonismus, d. h. ein reziproker entgegengesetzt wirkender Einfluß der beiden Geschlechtsdrüsen aufeinander, so daß Vf. von einer Art Immunität des n. Organismus gegenüber der heterologen Geschlechtsdrüse spricht. (Journ. of Physiol. **53**. 257—63. 3/12. 1919. Kopenhagen. Gerichtsärztl. Univ.-Inst.) Aron.

6. Agrikulturchemie.

P. Krische, *Die Verteilung der landwirtschaftlichen Hauptbodenarten im Deutschen Reiche.* In einer ganzen Reihe von Abhandlungen hat Vf. die Verteilung der Hauptbodenarten, sowie den Kaliverbrauch der betreffenden Länder, bezw. Provinzen zusammengestellt; auch außerdeutsche Gebiete wurden berücksichtigt (Königreich Polen, Orient, Luxemburg, Niederlande). Die letzten Publikationen dieser Art aus dem Jahre 1919 betreffen die Länder: Mecklenburg-Schwerin u. Strelitz, Elsaß-Lothringen, Baden, Hessen-Nassau, früheres Großherzogtum Hessen, Lippe-Detmold, Waldeck. Die verschiedene Verteilung der Bodenarten ist auf Karten zur Anschauung gebracht, beigefügte Tabellen geben Aufschluß über die prozentuale Verteilung, sowie über den Verbrauch an Kaliumsalzen in den betreffenden Distrikten. Die gesamten hierüber bisher erschienenen Publikationen sind überdies zusammengestellt am Fuß der vorliegenden Arbeit. (Ernährung d. Pflanze **15**. 1—2. 1. u. 15/1. 9—11. 1. u. 15/2. 17—19. 1. u. 15/3. 25—27. 1. u. 15/4. 34—35. 1. u. 15. Mai 1919. Berlin-Lichterfelde.) Volhard.

Griffon du Bellay und **Houdard**, *Über die chemischen Eigenschaften des Humus und ihre Benutzung für den Schutz der Kämpfer gegen die erstickenden Gase.* Sowohl Benzylbromid, als auch Chlor und Phosgen werden zurückgehalten, wenn man damit gemischte Luft durch eine Schicht Boden streichen läßt. Die Absorbierungsfähigkeit, minimal bei sehr sandigem Boden, wächst im Verhältnis zur Menge der im Boden enthaltenen Pflanzenreste. Der Vorgang ist chemischer und exothermer Natur, denn die Bodenproben verlieren an Färbung und erwärmen sich merklich dabei. Feuchtigkeit erleichtert die Bindung der Gase, doch zeigte Humus auch nach dem Trocknen bei 100° noch $^2/_3$ des ursprünglichen Absorptionsvermögens. Auf Grund dieser Unterss. veranlaßte Lapicque eine Verwendung für den Schutz der Soldaten in den Unterständen während Gasangriffen; wenn die giftige Außenluft mittels eines Ventilators durch eine Erdschicht durchgesaugt wurde, konnte sie ohne Benutzung von Masken eingeatmet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 236—38. 26/1.) Spiegel.

Gaston Bazile, *Neue Verfahren zur Vernichtung der Feldheuschrecken.* (Vgl. Vayssière, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 245; C. **1919**. III. 1080.) Die zum größten Teil in Algier ausgeführten Verss. sprechen für die Verwendung von Flammenwerfern zu obengenanntem Zweck. Ein Gemisch von *Kohlenoxychlorid und Zinnchlorid* wirkte nur auf die jungen Heuschrecken am Boden und dürfte

wegen seiner Gefährlichkeit nur in unbewohnten Gegenden verwendet werden (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 547—49. [22/9.] 1919.*) Kempe.

R. Sacchi, *Die teilweise Desinfektion der Maulbeerblätter bei der Ernährung der Seidenraupe.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **50**. 49—68; C. **1918**. II. 832.) Das *Tachiol* u. das *Lysoform* erwiesen sich nicht als wirksame Kampfmittel gegen die Schlaffkrankheit (flaccidezza) der Seidenraupen. Die Verwendung wss. Lsgg. dieser Desinfektionsmittel (1—5% Lysoform, 1 : 200000 bis 1 : 100000 Tachiol) begünstigt das Wachstum der Seidenraupen nicht u. bewirkt infolge vermehrter Sterblichkeit der Raupen eher eine Verminderung als eine Vermehrung der Coconernte. Infolge der Desinfektion zeigt sich eine Gewichtszunahme der Crisaliden, infolge erhöhten Wassergehaltes jedoch eine Abnahme der Seidensubstanz. Die Qualität der Seide wird nicht verändert. Von einer praktischen Ausübung des bisherigen Desinfektionsverf. wird abgeraten. (Staz. sperim. agrar. ital. **52**. 332—48. [April] 1919. Perugia, Lab. f. Seidenzucht d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) Guggenheim.

G. Bertrand, Brocq-Rousseu und **Dassonville**, *Vernichtung des Rüsselkäfers durch Chlorpikrin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 441; C. **1920**. II. 111.) Die Einw. des Chlorpikrins auf den bekannten Getreideschädiger wurde unter verschiedenen Bedingungen erforscht. Es ergab sich daraus folgendes praktische Verf. für seine Vernichtung im Getreide, das sich in Säcken befindet: Man gießt 20—25 g Chlorpikrin auf jeden der auf dem Boden eines geschlossenen Raumes befindlichen Säcke. Nach 20 Stdn. bei einer Temp. von 10—12° waren alle Rüsselkäfer vertilgt, und fast alle aus den Körnern ausgetreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 880—82. 10/11. [3/11.*] 1919.) Spiegel.

F. Bibliographie.

Glaser, J., Die Chemische Industrie Österreichs und ihre Entwicklung. Leipzig 1918. 8. 77 SS.

Hale, A. J., Manufacture of Chemicals by Electrolysis. London 1919. 8. with figures. cloth. (6 s.)

Handbuch der Arbeitsmethoden der Anorganischen Chemie, bearbeitet von Arndt, Guye, Krafft u. a., herausgegeben von **A. Stähler**. (5 Bände.) Band II. 1. Hälfte: Physikalische Operationen allgemeiner Art. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 654 SS. mit 390 Figuren. Mark 45.

Bisher erschien: Band I. 1913. 799 SS. mit 1064 Figg. Mark 35, gebunden Mark 46,20. — Bd. III (2 Teile). 1913—1914. 892 und 673 SS. mit 1 Tafel u. 701 Figg. Mark 72,80, gebunden Mark 95,20. — Bd. IV. 1. Hälfte. 1916. 316 SS. mit 116 Figg. Mark 16,50.

Hanstein, R. v., Die Bedeutung der Naturwissenschaften für die nationale Erziehung. Berlin 1919. 8. 36 SS. Mark 1,50.

Hesse, A., und **Grossmann, H.**, Englands Handelskrieg u. die Chemische Industrie. Band III: Dokumente über die Kali-, Stickstoff- und Superphosphatindustrie, unter Mitarbeit von **W. A. Roth**. Stuttgart 1919. (Aus der Herzschen Sammlund chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. IV u. 204 SS. Mark 12,50.

Band I u. II. 1915—1917. 307 u. 347 SS. Mark 23.

Holfert, J., Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien. Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichsten Benennungen und Handelsbezeichnungen. 8., vermehrte Auflage, bearbeitet von **G. Arends**. Berlin 1919. 8. IV u. 281 SS. Halbleinenband. Mark 7.

Schluß der Redaktion: den 23. Februar 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 12/13. 31. März.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Pollak, *Emil Fischer.* Würdigung der wissenschaftlichen Tätigkeit EMIL FISCHERS. (Österr. Chem.-Ztg. **22**. 173—75. 15/11. 179—82. 1/12. 1919. Wien.) PFLÜCKE.

W. Herz, *Die physikalische Chemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1919. (Chem.-Ztg. **44**. 61—62. 20/1. 74—76. 24/1. 94—96. 31/1.) JUNG.

E. Gehrcke, *Über den Bau der Atomkerne.* Vf. berechnet die Entfernung, in der die Mittelpunkte zweier Ladungen angeordnet sein müssen, damit sie sich durch gegenseitige Abstoßung bis auf Lichtgeschwindigkeit bringen können, zu ihrem dreifachen Radius. Es folgt hieraus, daß man die positiven Kerne, die einen weit kleineren Radius als die Elektronen besitzen, weit dichter packen kann, ohne befürchten zu müssen, daß das System weniger stabil sei, als es bei Elektronen der Fall wäre. Die Kleinheit des positiven Kerns gegenüber der Größe des übrigen Atoms ist also auch dann zu erwarten, wenn ein chemisches Element aus vielen einzelnen positiven Kernen aufgebaut ist. Für den Aufbau des Kernes ist zu berücksichtigen die Anzahl der auf den äußeren Ringen kreisenden Elektronen, die gleich der Ordnungszahl ist, die Anzahl der positiven Elementarkerne, die näherungsweise durch das Atomgewicht gegeben ist, die Anzahl der negativen Elektronen, gegeben durch die Differenz der beiden genannten Anzahlen; die Symmetrie und die Stabilität. Nach diesen Gesichtspunkten entwirft Vf. Modelle für die Kerne der einzelnen leichteren Atome, u. zwar Helium, Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff. Das Stickstoffatom soll speziell aus einem innersten H_2^+-Kernion bestehen, um das 3 Heliumionen (α-Teilchen) ringförmig angeordnet sind. Dies stimmt mit RUTHERFORDS Vorstellung vom Bau des N-Atoms überein. Vf. gibt diesem Modell vor anderen deshalb den Vorzug, weil aus ihm folgen würde, daß ein nach RUTHERFORDS Methode zerschossenes N-Atom in die dreifache Menge He zerfallen sollte, eine Folgerung, die durch das V. von He in der Erdatmosphäre bestätigt wird. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 779—84. 4/12. 1919.) BYK.

J. A. Muller, *Bemerkungen über simultane oder stufenweise chemische Zersetzungen, die durch physikalische Agenzien hervorgerufen werden.* Es wird ausgeführt, daß bei der simultanen Zers. eines Stoffes unter direkter B. mehrerer anderer Stoffe das Verhältnis der Zersetzungskoeffizienten gleich dem Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ist. Wenn sich der bei der Zers. entstandene Stoff dann noch weiter zers., so bestehen zwischen den verschiedenen Zersetzungsstufen gewisse mathematische Beziehungen, die abgeleitet werden und im Original nachzulesen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 793—94. 3/11. 1919.) J. MEYER.

F. Grandjean, *Die optischen Eigenschaften bestimmter Strukturen anisotroper Flüssigkeiten.* Auf der Oberseite des Objektträgers eingravierte feine gerade Linien wurden durch eine zwischen Objektträger und Deckglas befindliche Schicht einer anisotropen Fl. u. Mk. betrachtet. Die hierbei unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Erscheinungen werden beschrieben, und der Gang der außerordentlichen Strahlen für 6 verschiedene Strukturen von fl. Krystallen wird mathematisch abgeleitet. (Bull. Soc. franç. Minéral. **42**. 42—86. [9/1. 1919.*].) BISTER.

Wolfgang Pauli, *Die physikalisch-chemische Analyse der Metalloxydsole.* Polemik gegen die Schlußfolgerungen, welche G. Varga (Kolloidchem. Beihefte **11**. 1. 1919; C. **1919**. III. 897) aus seinen Unterss. über Zinnsäuresole zog. Vf. bleibt bei seiner völligen Ablehnung der Adsorption als Grundlage der Elektrolytfällung von Metalloxydsolen. Die von Varga wieder vorgetragene Micellartheorie von Ducleaux wird für überwunden erklärt. Denn ein Unterschied zwischen Metalloxydsolen und den Lsgg. typischer Elektrolyte besteht mit Ausnahme des kolloiden Charakters des einen Komplexions nicht. Den Leitfähigkeitsmessungen Vargas werden schwere Fehler in der Methodik nachgewiesen, so daß sie geradezu als wertlos bezeichnet werden. (Kolloid-Ztschr. **26**. 20—23. Jan. 1920. [30/9. 1919.] Wien, Lab. f. phys.-chem. Biol. d. Univ.) Liesegang.

G. Masing, *Über elastische Nachwirkung und elastische Hysteresis in Metallen.* (Vgl. H. v. Wartenberg, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **20**. 113; C. **1919**. I. 135.) Vf. geht näher auf die in der Theorie von v. Wartenberg auftretenden bevorzugten Krystallite und ihr Verhalten bei Deformation ein, soweit die Elastizitätsgrenze noch nicht erreicht ist; er kommt dadurch zu einer einheitlichen Erklärung der Erscheinungen der elastischen Nachwrkg., auch solcher, die von dem Wartenbergschen Standpunkte aus nicht recht verständlich waren, und schließt zugleich eine Betrachtung der elastischen Hysteresis an. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 686 bis 691. 5/12. [6/10.] 1919. Charlottenburg.) Byk.

Ledoux-Lebard und **Dauvillier**, *Über die fundamentalen Konstanten der Spektrometrie der X-Strahlen.* Es wird der Netzabstand des Rhomboedernetzes des Calcitkrystalles neu berechnet und zu $3{,}0348 \cdot 10^{-8}$ cm gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 788—91. 3/11. 1919.) J. Meyer.

F. Haber, *Betrachtungen zur Theorie der Wärmetönung.* (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 506; C. **1919**. III. 421.) Um die Hydratationswärme der Ionen zu ermitteln, bildet Fajans (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 709; folg. Ref.) die Summe aus der Ionisierungsspannung des betreffenden Metalles, seiner Verdampfungswärme u. seiner Ionisierungswärme. Dieses Vorgehen hält Vf. nicht für zulässig. Er gibt eine seiner Meinung nach richtigere Berechnungsweise an. Die Dissoziationsenergie der einfachen, gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren läßt sich zwar aus der Bornschen Theorie der Wärmetönung (vgl. Born, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 679; C. **1920**. I. 449) entwickeln. Aber zu einer Prüfung an der Erfahrung ist eine neue, davon unabhängige Rechnung nötig. Aus der Mittelpunktsdistanz des Chlorions und des Wasserstoffions in HCl läßt sich die Größe X, die bei der B. eines Grammols gasförmiger HCl aus einzelnen Cl- und H-Ionen an die Stelle der Gitterenergie tritt, berechnen. Dabei tritt allerdings keineswegs eine zahlenmäßige Übereinstimmung mit dem von Born berechneten Wert ein. Aber dieses Bedenken ist nicht stichhaltig, weil die Gittertheorie nicht ohne weiteres auf gasförmige HCl angewandt werden kann. Die Verhältnisse ändern sich recht erheblich, wenn man im letzteren Falle eine Verrückung des Kerns der Atomteile aus dem Mittelpunkte heraus unter Wrkg. elektrostatischer Kräfte annimmt. Dabei kann man Übereinstimmung mit dem Bornschen Zahlenwerte von 311 kg/cal erreichen. Aber auch die Ableitung des Vfs. erscheint ihm selbst zwei Einwänden ausgesetzt, deren Gewicht sich zurzeit schlecht beurteilen läßt. Für die höher molekularen Halogenionen Br u. J gilt die gleiche Berechnung, wenn man von einer Korrektion wegen des komplizierteren inneren Aufbaues zunächst näherungsweise absieht. Die Trägheitsmomente sind hier nicht bekannt, die Abstände Kern/H-Ion daher nicht angebbar. Mit der Beseitigung des Bedenkens gegen die Bornsche Theorie durch die Kernverschiebung ist zugleich die Möglichkeit einer Prüfung derselben am festen HCl gewonnen, dessen Konstanten bei der Ableitung nicht benutzt sind. Zwischen gasförmigem HCl u. Alkalimetall-

dampf besteht eine Analogie. Stellt nämlich das Chlorion einen Würfel aus acht Elektronen mit einem siebenfach positiven Kern, das Natrium- oder Kaliumion einen gleichartigen, nur durch die Kantenlänge unterschiedenen Elektronenwürfel mit neunfach positivem Kern dar, so liegt es nahe, zu vermuten, daß der Verschiebung des siebenfach positiven Kerns aus der Mitte heraus durch die einseitige Einw. des Wasserstoffions eine analoge, im entgegengesetzten Sinne erfolgende Verschiebung des neunfachen positiven Kerns beim Metalldampfatom unter der Wrkg. des Valenzelektrons entspricht. Die Tatsache, daß die BORNsche Berechnung für die Dissoziationswärme der HCl einen Wert liefert, der der Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms sehr nahe liegt, veranlaßte Vf. zu der Frage, ob dieses Resultat zufällig sei, d. h. ob es sich nur gerade bei der Salzsäure findet. Wiederholt sich dagegen das Ergebnis bei den Chloriden der anderen Metalle, so liegt eine Gesetzmäßigkeit vor, die von erheblichem Interesse ist. Insgesamt spricht die freilich ungenügend gesicherte Lage der Zahlenwerte dafür, daß die Wärmetönung für die B. der drei Halogenwasserstoffsäuren und ihrer Salze mit einwertigen Metallen im Gaszustande im wesentlichen durch die Elektronenaffinität und ihre Dissoziationsenergie durch die Ionisierungsspannung des positiven Verbindungsbestandteils gegeben ist. Die Gitterenergie der einwertigen Halogenide scheint quantenmäßig durch die Eigenfrequenz des Salzes bestimmt zu sein. Da die ultraviolette Eigenfrequenz im Gegensatz zu der Gitterenergie vom Volumen des Salzes unabhängig ist, so kommt ihr der Charakter der ursprünglichen Größe, die die Gitterkonstante und die Gitterenergie bestimmt, zu. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 750—68. 5/12. [14/11.] 1919.) BYK.

K. Fajans, *Bemerkungen zu meiner Arbeit: Über Hydratationswärmen gasförmiger Atomionen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 539; C. **1919**. III. 907.) Vf. stellt einen Punkt seiner früheren Arbeit richtig, der mit der Berechnung der Hydratationswärme einzelner Ionen (des H- und des K-Ions) zusammenhängt. Es ist damals die Verdampfungswärme der Elektronen aus den Metallen vernachlässigt worden, worauf Vf. von NERNST und von BORN aufmerksam gemacht worden ist. Dadurch ändert sich etwas der Wert der Hydratationswärmen des gasförmigen H-Ions, der sich nunmehr auf 260 Cal. stellt. Wenn also auch die in der früheren Arbeit gegebenen Zahlen für die Hydratationswärmen einzelner Ionen hinfällig erscheinen, so bleiben doch die Summen und Differenzen der Hydratationswärmen je zweier Ionen richtig. Dies gilt besonders für die Differenz zwischen der Hydratationswärme des H- und des K-Ions im Betrage von 180 Cal. Vf. zeigt dies durch eine von der BORNschen Gittertheorie unabhängige Rechnung. Er macht darauf aufmerksam, daß mit dem Ausdruck Hydratationswärme nicht die Vorstellung verknüpft sei, als ob beim Lösen eines gasförmigen Anions in W. die B. von Ionenhydraten ganz bestimmter stöchiometrischer Zus. stattfände. Man wird vielmehr anzunehmen haben, daß durch die elektrische Ladung des Ions die entgegengesetzt geladenen Teile der polar gebaut gedachten Wassermolekeln dem Ion zugewandt, während die Teile mit gleicher Ladung von dem Ion abgewandt werden und ihrerseits auf die entgegengesetzt geladenen Teile der nächsten Moleküle anziehend wirken. Diese dielektrische Polarisation pflanzt sich kontinuierlich in dem das Ion umgebenden W. fort, ohne daß sich eine bestimmte Grenze für diese Art von Wasseranlagerung angeben ließe. Aus den Tabellen der früheren Arbeit ergibt sich, daß die Hydratationswärme mit fallendem Volumen der Gasionen steigt und bei dem punktförmigen H-Ion (Wasserstoffkern) einen besonders hohen Wert erreicht. Bei der angedeuteten elektrostatischen Auffassung ist dies leicht verständlich. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 709—13. 5/12. [Oktober] 1919. München. Chem. Lab. d. bayer. Akademie der Wissenschaften, physikal.-chem. Abt.) BYK.

E. Wertheimer, *Gestalt und Gesetzmäßigkeiten der Dampfdruckkurve.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 435; C. **1919**. III. 849.) Vf. gibt als allgemeines Dampfdruckgesetz das folgende an: $p + ap^2 = C\,T^n$, wobei die Konstanten a, C und n den individuellen Eigenschaften Rechnung tragen. Die vorhandenen Abweichungen sollen sich durch das Fehlen von Korrektionsgliedern erklären, die vom spezifischen Volumen herrühren. Vf. wendet die Formel auf die Dampfdruckkurven einer größeren Anzahl von Substanzen an. Er leitet aus ihr eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten ab, die sich um das Theorem der übereinstimmenden Zustände gruppieren, nämlich das DÜHRINGsche Gesetz, der konstanten Siedepunktsdifferenzen, die TROUTONsche Regel, sowie die NERNSTsche Gleichung zur Berechnung chemischer Konstanten. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 692—708. 5/12. [18/10.] 1919.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

James Scott, *Der Schwefel in neuer Beleuchtung. Mikroskopische Krystallisationen.* Vf. berichtet über die verschiedenen Modifikationen des *Schwefels* und über eigene Verss., bei denen das Verhalten von S zwischen zwei Deckplatten u. Mk. beobachtet wurde. Wird geschmolzener S langsam zwischen zwei Glasplatten, die beide vorher erhitzt waren, abgekühlt, so krystallisiert er unter B. von äußerst feinen Nadelhäufchen, wobei das Bild eine Trübung der anfangs durchsichtigen M. erkennen läßt. Das Festwerden erfolgt augenblicklich, wenn man den geschmolzenen S mit der Spitze einer Nadel berührt. Wird der auf einer Glasplatte geschmolzene S durch eine darüber gelegte zweite, kalte, Glasplatte gepreßt, so erstarrt er rasch zu oft symmetrisch angeordneten feinen Krystallen, die Nadel-, Prismen- oder oktaederähnliche Formen zeigen. Selbst wenn der geschmolzene S braun war, wurde er nach der Pressung gelb. Ein Teil des abgekühlten S besteht nur aus traubenförmigen Aggregaten von winzigen Kügelchen; ein anderer Teil ist so fein-krystallin, daß er praktisch als amorph anzusehen ist. Oft zeigt sich ein deutlicher weißer Rand auf der S-Schicht, der auf teilweise Oxydation zurückzuführen ist. (Chem. Trade Journ. **65**. 443—44. 25/10. 1919.) BUGGE.

M. Born, *Die Elektronenaffinität der Halogenatome.* (Vgl. FAJANS, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 539; C. **1919**. III. 907.) Nachdem FAJANS mit Hilfe der Lösungswärmen die Gittertheorie der Halogensalze bestätigt hat, teilt Vf. einige Rechnungen mit, die sich auf die Elektronenaffinität der Halogenatome beziehen. Gegen diese Rechnungen hatte HABER den Einwand erhoben, daß der Theorie des Vfs. die Annahme zugrunde liege, daß das Cl-Ion in zwei Verbb., wie NaCl u. KCl genau identisch sei, daß diese Annahme aber mit der Verschiedenheit der Dispersionseigenfrequenzen der beiden Salze nicht übereinstimme. Indes ist diese Verschiedenheit vom Standpunkte des Vfs. durch die Verschiedenheit der Abstoßungskräfte zwischen Halogen und Metall erklärbar. Die für die Atomistik wichtigste Größe, die man mit Hilfe der Theorie berechnen kann, ist die Arbeit, die man aufwenden muß, um dem Halogenion ein Elektron zu entreißen, die Theorie ergibt die Arbeit als positiv, d. h., das Halogenatom hat das Bestreben, ein Elektron an sich zu reißen und sich in ein Ion zu verwandeln; es besitzt eine Affinität zum Elektron, deren quantitativer Ausdruck eben jene Arbeit ist. Diese ist eine Art von negativer Ionisierungsspannung. Die erste Forderung an das Modell eines Halogenatoms ist die, daß es elektroaffin ist, eine Eigenschaft, die die nach BOHRscher Weise aus Elektroenergien aufgebauten Modelle nicht besitzen. Von unmittelbarer Wichtigkeit ist die Best. der Elektronenaffinität auch darum, weil sie mit dem Spektrum des Halogens aufs engste verknüpft ist und somit zur Deutung des Halogenspektrums Dienste leisten kann. Als Zerlegungswärme eines Elementes in seine freien Ionen bezeichnet Vf. die Summe von Verdampfungswärme und Ioni-

sierungsarbeit des neutralen Metallatoms. Er berechnet diese Zerlegungswärme für die fünf Halogenide von Li, Na, K, Rb, Cs, wobei als Mittelwert für die Fluoride —26 kg-Cal. pro Mol., für die Chloride —62, die Bromide —61, die Jodide —59 gefunden wird. Die Schwankungen der mit verschiedenen Metallen gewonnenen Werte, die nach der Theorie nur vom Halogen abhängen sollen, sind nicht so groß, daß sie zu Bedenken Anlaß geben sollten. Die Elektronenaffinitäten der Halogenatome nehmen mit wachsendem Atomgewicht ab. Eine Methode, sie direkt zu messen u. damit die Theorie zu kontrollieren, ist vorerst nicht bekannt. Doch läßt sich indirekt der Hauptteil der Elektronenaffinität, die Zerlegungsarbeit, mit Hilfe der Ionisierungsspannungen der gasförmigen Halogenwasserstoffe prüfen. Diese Prüfung fällt befriedigend aus. Die Bindung zwischen einem H-Kern und einem Halogenion erscheint gerade so fest wie die zwischen dem H-Kern u. dem Elektron im neutralen Atom. Diese Folgerung hat früher bereits Haber gegenüber dem Vf. ausgesprochen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 679—85. 5/12. [9/10.] 1919.) Byk.

K. Fajans, *Die Elektronenaffinität der Halogenatome und die Ionisierungsarbeit der Halogenwasserstoffe.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 709; C. **1920**. I. 447.) Um ein quantitatives energetisches Maß für die Elektronenaffinität der Halogenatome zu gewinnen, geht Vf. vom krystallisierten KCl aus und gelangt auf zwei verschiedenen Wegen zu freien, voneinander unendlich entfernten gasförmigen Chlor- und Kaliumionen, das eine Mal durch direkte Spaltung, wobei der Energieverbrauch 163 kg Cal/Mol. beträgt; das andere Mal kann man sich das Salz zunächst in die freien Elemente gespalten denken, dann das Kalium in Dampf verwandeln, diesen in Kaliumionen und Elektronen dissoziieren, während das zweiatomige Chlor in Chloratome gespalten wird, und an diese dann die unendlich weit entfernten, den Kaliumatomen entrissenen Elektronen angelagert werden. Die bei diesen Vorgängen auftretenden Energieveränderungen sind bis auf die gesuchte Ionisierungsenergie des Chloratoms bekannt, so daß die letztere ermittelt werden kann. Man erhält so für die Ionisierungsenergie der von Cl, Br, J 116, 87, 81 kg Cal/Mol. Die Resultate zeigen überzeugend, daß die Verb. der Halogenatome ein freiwillig verlaufender Vorgang ist, der mit beträchtlicher Energieabgabe stattfindet. Es steht mit dem chemischen Verhalten der Halogene im besten Einklang, daß die durch obige Zahlen ausgedrückte Elektronenaffinität vom Chlor zum Jod abnimmt. Die freiwillige Vereinigung eines Elektrons mit einem positiven Atomkern zum neutralen Atom wird von der Emission einer bestimmten Spektrallinie begleitet. Es fragt sich, ob nicht auch bei der Vereinigung eines Elektrons mit einem Halogenatom zu der offenbar stabileren Anordnung des Halogenions die stattfindende Energieabgabe zunächst in Form einer Lichtwelle erfolge. Eine entsprechende Spektrallinie müßte sich im Emissionsspektrum der Halogene finden lassen; denn bei der elektrischen Anregung der Halogendämpfe findet eine teilweise Dissoziation in Atome statt. Die quantentheoretisch berechneten Werte der Wellenlängen lassen sich vorläufig nicht identifizieren. Die Energieabgaben bei Vereinigung von gasförmigen Halogenionen mit Wasserstoffkernen zu gasförmigen Halogenwasserstoffen berechnen sich zu 322, 310, 300 kg Cal/Mol. bezw. für HCl, HBr, HJ. Die Ionisierungsspannungen ergeben sich zu 14,0, 13,4, 13,0 Volt. Der Abfall der U-Werte vom HCl bis zum HJ ist als reell anzusehen und erklärt sich daraus, daß die bei der Annäherung der punktförmigen H-Kerne an die analog gebauten Halogenionen geleistete elektrische Arbeit mit steigendem Ionenradius fällt. Vf. berechnet auch die Bildungswärme der krystallisierten Halogenwasserstoffe aus den freien Ionen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 714—22. 5/12. [27/10.] 1919. München, Chem. Lab. d. bayer. Akademie der Wissenschaften, physikalisch-chemische Abteilung.) Byk.

K. Fajans, *Zur Frage der Elektronenaffinität von Gasen.* (Vgl. Ber. Dtsch.

Physik. Ges. **21**. 714; vorst. Ref.) Mischt man den Edelgasen, in denen freie Elektronen beständig sind, kleine Mengen von Gasen bei, die aus elektonegativen Elementen bestehen, so lagern die Elektronen Materie an und werden zu Ionen n. Beweglichkeit. Man hat dies meistens auf eine spezifische Elektronenaffinität der beigemischten Elemente, z. B. des Chlors geschrieben. Diese Auffassung läßt sich nach den vorangehenden Resultaten des Vfs. näher dahin präzisieren, daß beim Zusammentreffen eines langsamen Elektrons mit einer Halogenmolekel diese unter Energieabgabe in ein negatives Atomion und ein neutrales Atom zerfällt. Stoßen gleichzeitig zwei Elektronen mit einer Molekel zusammen, so werden zwei Halogenatomionen entstehen. In beiden Fällen hätte man es mit der Entstehung von Atomionen zu tun. Die Affinität der Halogenatome zu den Elektronen ist groß genug, um die Atombindung im Molekül zu lösen. Im scheinbaren Widerspruch zu der Auffassung steht zunächst die Beobachtung, daß in der HCl-Flamme die Beweglichkeit der negativen Ionen beträchtlich kleiner ist als die der positiven. Doch schwindet dieser Widerspruch, wenn man nicht wie gewöhnlich annimmt, daß in der HCl-Flamme die Anomalie in einer besonderen Langsamkeit der negativen, sondern in einer besonders großen Geschwindigkeit der positiven Ionen besteht. Eine ähnliche Betrachtung für die Halogenwasserstoffe wie für die Halogenmolekeln zeigt, daß beim Zusammentreffen von langsamen Elektronen mit Halogenwasserstoffmolekeln eine Spaltung in ein neutrales H-Atom und ein Halogenion zu erwarten ist, wofür bei HCl die Elektronen einen kleinen Energiebetrag mitbringen müssen, während bei HBr und HJ sogar eine kleine Energieabgabe stattfindet. Man kann die Betrachtungsnachweise auch auf andere Gase mit Elektronenaffinität wie O_2 ausdehnen. Sie steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der Kanalstrahlenanalyse. Doch will Vf. vorläufig noch nicht den Anspruch machen, eine allgemeine Theorie des Chemismus der Ionisation zusammengesetzter Gasmoleküle zu geben (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 723—27. 5/12. [Oktober] 1919. München, Chem. Lab d. bayer. Akademie d. Wissenschaften, physikalisch-chemische Abteilung.) Byk.

Eugène Wourtzel, *Über die Dissoziationskonstante des Stickstoffperoxyds.* Das Prinzip der Methode besteht darin, NO und O_2 von bestimmten Drucken miteinander zu mischen und die Kontraktion infolge der B. von N_2O_4 zu messen. Die Dissoziationskonstante $K = \frac{[P_{NO_2}]^2}{[P_{N_2O_4}]}$ ergab sich so bei 0° zu 13,31, bei 25,2° zu 110,8, bei 50,3° zu 645,4 u. bei 86,5° zu 5508. Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten K von der Temp. T läßt sich durch die Gleichung $\log \frac{K}{T} = -\frac{2810,5}{T} + 8,9908$ ausdrücken. Mit Hilfe der Dissoziationskonstanten und ihrer Abhängigkeit von der Temp. berechnet sich die Polymerisationswärme des NO_2 zu $2NO_2 = N_2O_4 + 12850$ cal bei konstantem Volumen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1397—1400. 29/12. [15/12.*] 1919.) J. Meyer.

J. Franck, P. Knipping und **Thea Krüger**, *Über einen Zusammenhang zwischen Stoßionisation und der Dissoziationsarbeit neutraler Moleküle.* Nach dem Bohrschen *Wasserstoff*-Modell hätte man bei 16,1 Volt den Beginn der Ionisation von H zu erwarten. Jedoch hat eine Reihe von Tatsachen wie das magnetische Verhalten des H_2 gezeigt, daß das Bohrsche Modell nicht genau richtig sein kann. Trotzdem ist man berechtigt, aus der Tatsache, daß durch Elektronenstöße sowohl Ionisation wie Dissoziation des Wasserstoffs hervorgerufen werden kann, zu schließen, daß neben anderen möglichen Ionisierungsstufen auch diejenige vorkommen wird, bei der Ionisation und Dissoziation in einem Elementarproz. erfolgt. Man ist versucht, die experimentell auftretende Ionisierungsstufe bei 15,8 Volt mit der theoretisch zu erwartenden bei 16,1 Volt zu identifizieren. Doch sprechen

hiergegen verschiedene Bedenken, die Vff. veranlaßt haben, die Ionisierungsstufen des H_2 nach den bei den Edelgasen und Metalldämpfen entwickelten Methoden nochmals einer genauen und ausgedehnten Unters. zu unterziehen, wobei besonders Wert auf die Vermeidung von Fehlern durch Kontaktpotentiale gelegt wurde. Da die ausführlichen Resultate in der Dissertation von THEA KRÜGER erscheinen sollen, wird hier nur ihre Bedeutung für die Dissoziation zweiatomiger Moleküle besprochen. In Übereinstimmung mit den früher vorliegenden Resultaten wurde eine schwache, aber sehr sicher nachweisbare Ionisation bei 11,5 $\pm$ 0,7 Volt und eine starke ultraviolette Lichtanregung bei 13,6 $\pm$ 0,7 Volt gefunden. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten ergab sich jedoch eine sehr starke Ionisierungsstufe bei 17,1 $\pm$ 0,25 Volt und eine zweite neue Ionisationsstufe bei 30,4 $\pm$ 0,5 Volt. Zum Verständnis der Deutung, die sie den Resultaten geben wollen, erinnern Vff. an die ausgezeichneten Punkte, die bei Unters. einatomiger Gase nach dem gleichen Verf. gefunden worden sind. Da H_2-Moleküle durch Elektronen getroffen werden, so können die Atomfrequenzen nur angeregt werden, wenn gleichzeitig die Atome getrennt werden. Bezeichnet Q die hierzu aufzuwendende Dissoziierungsarbeit, so kann man folgende ausgezeichnete Punkte erwarten: bei 10,1 Volt + Q Trennung der Atome in ein n. Atom und in ein zweiquantiges, das die erste Linie der Lymanserie emittiert, also Auftreten von ultraviolettem Licht, 2. bei 13,5 Volt + Q Trennung der Atome in ein n. und ein positives Ion, sowie ein Elektron ohne Ionisation, 3. 13,5 Volt + Q Trennung der Atome in zwei positive Ionen u. zwei Elektronen, also verstärkte Ionisation. Man kommt mit den experimentellen Resultaten in gute Übereinstimmung, wenn man Q = 3,5 $\pm$ 0,25 Volt setzt. In cal. pro Mol. umgerechnet, ergibt dies eine Dissoziationsarbeit von 81300 cal. $\pm$ 5700 cal. Dieser Wert ist mit dem von LANGMUIR erhaltenen Wert von 84000 cal. innerhalb der Beobachtungsfehler in Übereinstimmung. Zu erklären bleibt noch die Ionisationsstufe bei 11—11,5 Volt. **Sommerfeld** wies gesprächsweise auf die Möglichkeit der B. von H_2^+ hin, das ja allerdings nach dem BOHRschen Modelle als instabil gelten muß, das aber doch als möglich erscheint, da eben die Quantenbedingungen denen des BOHRschen Modells offenbar nicht genau entsprechen. Man kann die Dissoziationsarbeit des Moleküls in Atome nur durch Elektronenstöße anscheinend nur auf dem Umwege der Energiezufuhr an die Elektronen im Atom erreichen; denn es findet sich keine quantenmäßige Energieübertragung von 3,5 Volt-Elektronen auf das H_2-Molekül direkt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 728 bis 732. 5/12. [28/10.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie.) BYK.

J. Guilfoyle Williams, *Elektrolytische Bildung von Perchlorat aus Chlorat.* Vf. berichtigt und ergänzt die Angaben von ALLMAND über die B. von *Natriumchlorat* durch Elektrolyse einer 60—70%ig. Chloratlsg. zwischen einer Eisenkathode und einer Platinanode. Nach seinen Erfahrungen soll die Anfangstemp. etwa 30° und die Stromdichte rund 45—50 Amp./qdm betragen; die verwendete Lsg. enthält 600—700 g $NaClO_3$ im Liter. Sinkt der Chloratgehalt unter 100 g/l, so wächst der Widerstand der Bäder beträchtlich; bei 50 g/l ist die Stromdichte rund 30 Amp./qdm, und die Temp. der Fl. 45—50°. Ozon wird in nennenswertem Betrage erst abgegeben, wenn die Konz. unterhalb 10 g/l gesunken ist; bei einem Chloratgehalt von weniger als 5 g/l wird der Ozongeruch sehr stark. Die Fl. soll nicht alkal. sein. Die Stromausbeute beträgt unter den angegebenen Bedingungen 85% oder mehr. Bis zu einer Temp. von 60° fällt die Stromausbeute nicht stark. Im Durchschnitt waren im Betriebe zur Erzeugung von 1 kg Perchlorat 3,6 Kilowattstunde erforderlich (3,4 bei 41,5°, 3,0 bei 59°). Der Chloridgehalt des Bades strebt einem von der Temp. abhängigen Gleichgewicht zu: 2,3 g/l NaCl bei 31°, 2,8 g/l bei 41,5°, 3,8 g/l bei 50°, 4,7 g/l bei 59°. Wahr-

scheinlich handelt es sich hierbei um ein Gleichgewicht zwischen der Zers. von Chlorsäure an der Anode unter B. von Chloridionen und deren Entladung unter B. von Hypochloritionen. Neutrale oder saure Chloratfl. wird rasch alkal. gegen Phenolphthalein. Die Alkalinität ist von der Größenordnung 1,0 g/l; sie ist auf Hypochlorit zurückzuführen, das durch die Entladung von Chloridionen erzeugt wird. Um den Einfluß der Zugabe von Säure zu untersuchen, wurden einmal täglich 50 ccm konz. Säure, verd. mit W., den Bädern zugesetzt. Eine Verbesserung der Ausbeute konnte nicht beobachtet werden; nach 2 Stdn. wird das Bad wieder alkal. Auch bei 30° scheint Säurezusatz (wiederholte Zugabe von je 10 ccm konz. Säure, verd. mit 100 ccm W.) keine Wrkg. auszuüben; bei 60° wird die Ausbeute um 4,6% erhöht. (Chem. Trade Journ. **65**. 703—4. 20/12. 1919.) Bugge.

E. Kohn-Abrest, *Über Aluminium, das sich an der Luft freiwillig oxydiert.* Etwas technisch reines Al wurde in ein Schiffchen aus weichem Eisen gebracht, das in einem Porzellanrohr im luftleeren Raum längere Zeit auf 1100° erhitzt wurde. Nach Verlauf von ungefähr 20 Stdn. hatte sich der größte Teil des Al verflüchtigt und war fortdestilliert. Der Rückstand bestand aus Al mit 0,4% Fe und 0,5% Si und wurde beim Zutritt der Luft trübe, indem er sich spontan oxydierte. Diese Empfindlichkeit des Al scheint nicht auf die Anwesenheit der Verunreinigungen zurückzuführen zu sein. Es handelt sich vielleicht um eine allotrope Modifikation des Al, die luftempfindlich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169** 1393—95. 29/12. 1919.) J. Meyer.

N. R. Dhar und **G. Urbain**, *Polarisationsspannungen des Eisens in den Lösungen seiner komplexen Salze. Beziehungen zwischen diesen Spannungen und der Maskierung der analytischen Charaktere der Ferriionen.* Es werden die Potentialsprünge einer Eisenelektrode gegen 0,1-n. Lsgg. verschiedener Fe-Salze gegen eine 0,1-n. Kalomelelektrode gemessen. Das Elektrodenpotential der 0,1-n. Kalomelelektrode in bezug auf die Wasserstoffelektrode wird gleich +0,330 gesetzt. Die beobachteten EKK. der gemessenen Ketten waren folgende:

Salz:	EK.	Salz:	EK.
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	+0,747	FeF_3	+0,647
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	+0,747	Ammonium-Ferricitrat	+0,574
$K_4[Fe(CN)_6]$	+0,501	Kalium-Ferrioxalat	+0,383
$FeCl_3$	+0,660	Nitroprussidnatrium	+0,127
$FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$	+0,665	$K_3[Fe(CN)_6]$	—0,167.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1395—97. 29/12. 1919.) J. Meyer.

W. Weniger und **A. H. Pfund**, *Die Reflexion des Wolframs im Ultraroten.* An drei Wolframspiegeln, einer polierten Coolidge-X-Strahlenscheibe und an zwei Drähten wurde die absolute Reflexion des W bei Zimmertemperatur und der Wechsel der Reflexion zwischen Zimmertemp. und 2056° K für Licht mit Wellenlängen zwischen 0,59 und 4,0 μ gemessen:

Wellenlänge	Absolute Reflexion bei Zimmertemperatur		%ischer Zuwachs von Zimmertemperatur auf		
	in %	1377°	1628°	1853°	2056°
0,67 μ . . .	51	+6,0	+7,4	+8,7	+9,8
0,80 „ . . .	55	—	—	—	+8,2
1,27 „ . . .	70	0,0	0,0	0,0	0,0
1,90 „ . . .	83	—6,6	—8,2	—9,6	—11,0
2,00 „ . . .	85	—7,5	—9,3	—10,9	—12,3
2,90 „ . . .	92	—7,7	—9,4	—11,1	—12,5
4,00 „ . . .	93	—	—	—	—12,5

(Journ. Franklin Inst. **183**. 354—55. März 1917. Aus dem Nela-Unters.-Lab.) J. Meyer.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *A. Lévy (1795—1841)*. Historisch-biographische Abhandlung über den Begründer des „nationalen französischen“ krystallographischen Bezeichnungssystems. (Bull. Soc. franç. Minéral. **42**. 122—34. [13/3. 1919.].) Bister.

O. Herrmann, *Die Benennung der Gesteine in Wissenschaft, Technik, Industrie und Handel.* Vf. empfiehlt, daß sich die Praxis in ihren Gesteinsbezeichnungen der wissenschaftlichen Nomenklatur bediene. Wo auch diese nicht klar zwischen dem Gestein, dem Mineral und dem technischen Prod. unterscheidet, sollte einheitlich durchgeführt werden, die Bezeichnung für das Mineral durch die Endsilbe -spat, die für das Gestein durch die Endsilbe -stein zu kennzeichnen. (Der Deutsche Steinbildhauer 20/12. 1919. Sep. v. Vf.) Bister.

Max Born und **Elisabeth Bormann**, *Zur Gittertheorie der Zinkblende. (Vorläufige Mitteilung.)* Zur Prüfung der Frage, ob sich die Kohäsionskräfte heteroplarer Verbb. als elektrische Anziehungen der Ionen deuten lassen, eignet sich die Zinkblende aus verschiedenen von den Vff. dargelegten Gründen in hervorragender Weise. Die Frage, ob überhaupt eine Theorie, bei der die Atome als punktförmige Kraftzentra angenommen werden, den Beobachtungen gerecht werden kann, läßt sich bis zu einem gewissen Grade ohne jede Hypothese über die Art der Atomkräfte prüfen. Denn für jedes zweiatomige reguläre Gitter mit punktförmigen Atomen ist die Anzahl der Konstanten im Ausdruck der potentiellen Energie als Funktion der Verzerrungskomponenten und der relativen Verschiebungen der beiden einfachen Atomgitter gleich 4, sobald aber die Anzahl der gemessenen Konstanten 4 übersteigt, müssen zwischen ihnen Relationen bestehen. Bei ZnS sind die Elastizitätskonstanten c_{11}, c_{12}, c_{44}, die piezoelektrische Konstante e_{14} und die Wellenlänge λ des Reststrahles gemessen. Die letztere hat H. Rubens neuerdings gemessen und den Vff. brieflich mitgeteilt, und zwar wurde gefunden ca. $3{,}09 \cdot 10^{-3}$ cm. Für die Anzahl elektrischer Elementarquanten des Ions finden Vff. aus diesen Daten $z = 0{,}300$, während man nach dem elektrolytischen Verhalten $z = 2$ erwarten sollte. Dieser Widerspruch scheint einen Vers. einer eingehenden Theorie von vornherein überflüssig zu machen. Aber Vff. haben trotzdem die Rechnung durchgeführt, da die Ionenladung, wenn auch siebenmal zu klein, doch einigermaßen in die richtige Größenordnung fällt, was lehrt, daß der Grundgedanke der Theorie nicht gänzlich falsch sein wird. Die genauere Durchrechnung zeigt den Grund für den falschen Wert von z. Der Mangel an Übereinstimmung liegt an den hier vernachlässigten Drehungen und Deformationen der Atome. Wenn sich z. B. der Kern eines Atoms gegen die Elektronenhülle verschiebt, wird ein intraatomarer Beitrag zum piezoelektrischen Moment entstehen. Zwei der elastischen Konstanten und die Reststrahlenwellenlänge werden durch die Theorie gerade so gut wiedergegeben wie bei den Salzen vom Typus des NaCl. Dabei ist die Annahme doppelt geladener Ionen wesentlich. Würde man $z = 1$ wählen, so würden alle Übereinstimmungen verschwinden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 735—41. 5/12. [30/10.] 1919.) Byk.

Paul Gaubert, *Über die Brechungsindices der rhomboedrischen Carbonate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **164**. 49; C. **1917**. II. 242.) Die Brechungsindices isomorpher Mischungen können berechnet werden aus denen der Komponenten. Dies ist bisher nur durchgeführt worden an isomorphen Reihen, deren Elemente wenig licht- und doppeltbrechend waren. Um die Regel auch in dem Falle nachzuprüfen, daß die Indices der Krystalle derselben Gruppe sehr verschieden sind, wurden gegen 50 Messungen, sowohl älterer Beobachter, wie auch neue eigene, an den verschiedensten Dolomitabarten und anderen rhomboedrischen Carbonaten verglichen mit den aus der Zus. errechneten Indices. Trotzdem die Indices der reinen

Mg-, Mn- und Fe-Carbonate nicht sehr genau bekannt sind, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Messung doch ausreichend, so daß man umgekehrt die Zus. eines Krystalls annähernd aus den gemessenen Brechungsindices errechnen kann. (Bull. Soc. franç. Minéral. **42**. 88—120. [13/2. 1919.*].) Bister.

P. Krusch, *Die Lebensdauer unserer Eisenerzlagerstätten und die Versorgung Deutschlands mit Eisen- und Manganerzen nach dem Kriege.* Im Jahre 1913 deckte der deutsch-lothringische Minettebezirk allein rund drei Viertel der gesamten deutschen Erzprod., das Siegerland noch nicht $^1/_{10}$, der Lahn-Dillbezirk nur $^1/_{26}$, u. das Gebiet von Peine-Salzgitter nur $^1/_{31}$; die übrigen Eisenerzdistrikte spielen eine sehr geringe Rolle. Unter der Annahme einer fortlaufenden weiteren Produktionssteigerung bis zum Jahre 1925 wird die Lebensdauer der deutsch-lothringischen u. der luxemburgischen Minetteerzlager auf 46 Jahre von Anfang 1917 an berechnet. Die Lebensdauer des siegerländer Spateisenbezirks wird auf 42 Jahre, die des nassauischen Lahn- und Dillbezirks auf 66 Jahre für Roteisen, auf 32 Jahre für Brauneisen, u. die des subhercynischen Bezirks (Peine-Salzgitter) auf 135 Jahre geschätzt. Auch die bisher nicht in Angriff genommenen Eisenerzbezirke von Bentheim-Ochtrup-Ottenstein u. der fränkischen Alb werden selbst im günstigsten Falle die Gesamteisenerzversorgung Deutschlands nicht wesentlich beeinflussen. Demgegenüber übertrifft der Eisenerzvorrat Frankreichs den Deutschlands um mehr als das Dreifache. Zur Behebung des Eisenerzmangels der deutschen Hütten kommt vor allem französische Minette in Betracht. Auch die russischen Krivoi-Rogerze kann unsere Eisenindustrie nicht entbehren. (Ztschr. f. prakt. Geologie **26**. 11—15. Jan. 19—23. Febr. 1918.) Bister.

K. Lehmann, *Das tektonische Bild des rheinisch-westfälischen Steinkohlengebirges.* Das kein einheitliches tektonisches Bild bietende rheinisch-westfälische Steinkohlengebirge ist ein stark gefalteter, später in Schollen zerlegter Schichtenverband. Es ist deshalb zu unterscheiden zwischen dem älteren carbonischen Faltengebirge und dem durch jüngere Bewegungen erzeugten Schollengebirge. Druck und Zug sind die letzten Kräfte, die den Charakter des Gebirges bedingen. Der Druck wölbt das Faltengebirge auf, der Zug bildet das Schollengebirge; ersterer wirkte in nordsüdlicher, letzterer in ostwestlicher Richtung. Danach ist zwischen Druck- und Zugstörungen zu unterscheiden. Zu ersteren sind die Wechsel, die Schaufelflächen und die Blätter, zu den Zugstörungen die Zerrungs- und die Böschungssprünge zu rechnen. Die Ausbildung der Störungen im tektonischen Rahmen weist einen Weg zur zeitlichen Festlegung der Vorgänge. Danach gelangt man zu dem nachstehenden schematischen Stammbaume: A. Faltengebirge: 1. Absenkung im Carbontrog. — 2. Erste Pressung im Spätcarbon in nordsüdlicher Richtung, B. von Sätteln und Mulden. — 3. Zweite Pressung, Aufreißen von Wechseln an den Abhängen der Sättel, Entstehung des Sutans und aller heute mitgefalteten Überschiebungen. — 4. Dritte Pressung, Durchbildung des Faltengebirges in Anlage von Sonderfalten unter Mitfaltung der vorhandenen Wechsel, Entstehung von neuen Wechseln, ferner von Schaufelflächen und Blättern. — B. Schollengebirge: 5. Nach der B. des Faltengebirges im Altrotliegenden Zerrung in westöstlicher Richtung. Aufreißen der Zerrspalten, Abrutsch an Böschungssprüngen, Entstehung des Schollengebirges. — 6. Anhalten von Pressungen und Zerrungen infolge posthumer Bewegungen bis in rezente Zeiten. Dabei weitere Pressungen mit örtlicher B. von Schaufelflächen und Blättern, Hebung und Senkung der Schollen, Entstehung der widersinnigen Sprünge. — 7. Ergebnis: Rumpfschollengebirge. — Die Kräfte, die das Faltengebirge formten, liegen im Carbontrog selbst, die Wiege des Schollengebirges liegt außerhalb in einem Trog, den Vf. als „Saxonischen Trog“ bezeichnet. (Glückauf **56**. 1—6. 3/1. 21—27. 10/1. 41—49. 17/1. Wattenscheid.) Rosenthal.

D. Organische Chemie.

H. Wieland und E. Sakellarios, *Die Nitrierung des Äthylens.* Der zwischen Bzl. und Äthylen im Verhalten gegen Brom bestehende Parallelismus, daß beide KW-stoffe zunächst 2 At. Brom addieren, worauf beim Bzl. sogleich HBr austritt (vgl. THIELE, LIEBIGs Ann. **301**. 128; C. **99**. II. 38) wird auch für die Nitrierung belegt: $C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_6(NO_2)(OH) \longrightarrow C_6H_5(NO_2) + H_2O$, bezw.: $C_2H_4 + HNO_3 \longrightarrow HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. Den Vff. ist es gelungen, das von KEKULÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**. 329) aus Äthylen u. $HNO_3 + H_2SO_4$ erhaltene, als *Äthylenglykolnitritnitrat* beschriebene Öl in Glykoldinitrat, $[O_2N\cdot O\cdot CH_2-]_2$, und β-Nitroäthylnitrat, $O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$, zu zerlegen. Dieser Ester dürfte aus dem primären Additionsprod. β-Nitroäthylalkohol durch Einw. der Nitriersäure entstanden sein, was die Vff. durch direkte Nitrierung dieses Alkohols wahrscheinlich machen. Die Entstehung des Glykoldinitrats ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß ein Teil der HNO_3 intermediär zu Glykolmononitrit addiert wird. Die Angaben von L. HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] **34**. 547; C. **98**. I. 192), die schlecht mit denen der Vff. stimmen, lassen darauf schließen, daß sein Prod. Glykol und Glykolmononitrit enthalten hat; die darauf bezüglichen Daten sind aus der Literatur zu streichen.

In eine Mischung von 50 g nitrosefreier HNO_3 (D. 1,4) mit 100 g rauchender H_2SO_4 (mit 20% SO_3) wird 8 Stdn. unter Kühlung u. dauerndem Rühren trockenes *Äthylen* rasch eingeleitet; dann gießt man auf 200 g Eis, nimmt das Öl in Ä. auf, dampft die entsäuerte äth. Lsg. ein, destilliert den Rückstand mit W.-Dampf, äthert das Destillat aus und fraktioniert den Ätherextrakt aus dem nicht zu heißen (Explosionsgefahr!) Ölbad im Vakuum. — *Glykoldinitrat*, $C_2H_4O_6N_2$, farbloses Öl, Kp.$_{19}$ 105,5°; D.^{17} 1,433; unl. in W., ll. in organischen Mitteln; explodiert beim Überhitzen so heftig wie Nitroglycerin; geht beim Schütteln mit wss. Lauge unter Bräunung langsam in Lsg., wird rascher von alkoh. Kali zers. (vgl. NEF, LIEBIGs Ann. **309**. 184; C. **99**. II. 958); gibt mit Diphenylamin + H_2SO_4 Blaufärbung, kuppelt nicht mit Diazoverbb. — *β-Nitroäthylnitrat*, $C_2H_4O_5N_2$, farbloses Öl von stechendem Geruch, Kp.$_{17}$ 120—122°; D.^{18} 1,468; unl. in W., l. in organ. Mitteln; löst sich rasch in verd., wss. Natronlauge mit gelblicher Farbe; wird von sd., verd. H_2SO_4 aufgenommen; mit P_2O_5 entsteht in heftiger Rk. *Nitroäthylen*; gibt Farbrk. mit Diphenylamin + H_2SO_4; gibt in alkal. Lsg. mit Diazobenzol-p-sulfosäure einen l. roten Farbstoff. β-Nitroäthylnitrat entsteht auch durch Nitrierung des β-Nitroäthylalkohols unter obigen Bedingungen. — *Äthylenjodhydrin.* Darst.: In 250 g trockenes Aceton trägt man 180 g trockenes NaJ ein, erhitzt zum Kochen u. läßt in 4 Stdn. 100 g Äthylenchlorhydrin einfließen, kocht noch 12 Stdn., saugt vom NaCl ab, kocht noch 4 Stdn. mit 10 g NaJ, destilliert Aceton ab und fraktioniert im Vakuum; das Rohprod. wird durch Hg oder molekulares Ag entfärbt; Kp.$_{24}$ 85—88°. — *β-Nitroäthylalkohol.* Darst.: Zur Mischung von 171 g Äthylenjodhydrin und 240 ccm Ä. gibt man 200 g $AgNO_2$ in Mengen von 10 g hinzu, läßt unter öfterem Schütteln 3—4 Stdn. stehen, erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade, filtriert und prüft das Filtrat auf organische Jodverbb. (wird noch Jod gefunden, wird die Lsg. konzentriert und noch einige Stunden mit $AgNO_2$ erwärmt); man verjagt den Ä., fraktioniert den Extrakt im Vakuum, vermischt das noch Glykol und Glykolmononitrit enthaltende Rohprod. mit dem gleichen Gewicht W., äthert aus und unterwirft die Ätherlsg. wieder der Vakuumdestillation. Farb- und geruchlose Fl., Kp.$_{11,5}$ 103°; D.^{13,3} 1,309; l. in W., A., Ä.; zerfällt beim Destillieren unter Normaldruck teilweise in Nitroäthylen und W. Die Lsg. des Na-Salzes zeigt nach vorsichtigem Ansäuern vorübergehend Farbrk. mit $FeCl_3$. — Beim Eintropfen von β-Nitroäthylalkohol + H_2SO_4 in eine Suspension von PbO_2 in sd. W. entsteht

β-Nitroacetaldehyd, isoliert als *β-Nitroacetaldehyd-o-nitrophenylhydrazon*, $C_8H_8O_4N_4$, orangerote Nadeln aus A. F. 83,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 201—10. 14/2. 1920. [22/12. 1919.] München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) ILBERG.

Amé Pictet und **Jacques Potok**, *Über die Destillation von stearinsaurem und ölsaurem Natrium unter vermindertem Druck und über den Ursprung des Petroleums.* Die ENGLERsche Hypothese über die Entstehung des Erdöles weist folgende zwei Lücken auf. 1. Das durch Vakuumdest. der Fettstoffe entstehende Petroleum enthält ausschließlich fl., unter 300° sd. KW-stoffe; Paraffin entsteht dabei nicht. — 2. Die an Fetten gebildeten KW-stoffe gehören ausnahmslos der aliphatischen Reihe an. Im künstlichen Erdöl findet man keinen einzigen Vertreter der Naphthene. Vff. haben nun die ENGLERschen Verss. wieder aufgenommen, unter Änderung der Reaktionsverhältnisse. So verwendeten sie statt der Fettsäuren die fettsauren Salze und vermieden hohe Tempp. — Dest. von *Natriumstearat.* 1 kg stearinsaures Na wurde (in 10 Operationen) bei 12—15 mm Hg destilliert. Es geht eine ölige, bald erstarrende M. über (700 g). Der Rückstand enthält wenig Kohle; er ist l. in W. und Na_2CO_3. Aus dieser Lsg. konnten nur Spuren von *Essigsäure* und deren Homologen isoliert werden. Das Destillat fängt bei 90° zu sieden an; das Thermometer steigt bald auf 350°; 60% gehen oberhalb 350° über. Die Fraktion über 350° erstarrt sofort. Durch fraktionierte Krystallion aus A. konnte daraus mit einer Ausbeute von 35% des Stearats der *KW-stoff* $C_{34}H_{70}$ isoliert werden. Die unter 350° sd. fl. Anteile haben sich ebenfalls als KW-stoffe der Reihe C_nH_{2n+2} erwiesen. Aus diesen wurden isoliert: *Decan*, $C_{10}H_{22}$ (Fraktion 172—175°); $D.^{20}{}_4$ 0,7473, $n_D{}^{20} = 1,4136$; ist identisch mit dem von MABERY in pennsylvanischem Erdöl aufgefundenen Decan. — Fraktion 235—238°: *Tetradecan*, $C_{14}H_{30}$; $D.^{20}{}_4$ 0,7709, $n_D{}^{20} = 1,4358$. Ist (wie die folgenden) identisch mit dem Tetradecan des pennsylvanischen Erdöles. — Fraktion 257—260°: *Pentadecan*, $C_{15}H_{32}$; $D.^{20}{}_4$ 0,7750. — Fraktion >360°: *Tetratriacontan*, $C_{34}H_{70}$, F. 73,5°, $D.^{80}$ 0,8073. Ist mit n. $C_{34}H_{70}$ des pennsylvanischen Erdöles identisch. — Ungesättigte u. aromatische KW-stoffe bilden sich bei der Dest. des Stearats nicht. Unter ähnlichen Bedingungen wurden 700 g *ölsaures Natrium* destilliert. Erhalten: 70% Destillat (fl.), 24% festen Rückstand. 6% Gase und Verlust. Das Destillat ist fl. und scheidet beim Abkühlen nur ganz geringe Krystallmengen aus. Siedebeginn: 75°, die Hauptmenge geht unter 360° über; auch der kleine über 360° destillierende Anteil bleibt fl. Sämtliche Fraktionen bestehen aus *Äthylen-KW-stoffen*, C_nH_{2n}. Isoliert wurden: *Nonylen*, (Kp. 145—148°), $D.^{20}{}_4$ 0,7552, $n_D{}^{20} = 1,4286$, Mol.-Refr. 42,98 (ber. 43,13). — *Decylen*, $C_{10}H_{20}$ (Kp. 160—163°), $D.^{20}{}_4$ 0,7630, $n_D{}^{20} = 1,4301$, Mol.-Refr. 47,41 (ber. 47,73). — *Undecylen*, $C_{11}H_{22}$ (Kp. 195—198°), $D.^{20}{}_4$ 0,7839, $n_D{}^{20} = 1,4376$, Mol.-Refr. 52,02 (ber. 52,34). — *Tridecylen*, $C_{13}H_{26}$ (Kp. 228—231°), $D.^{20}{}_4$ 0,7977, $n_D{}^{20} = 1,4488$, Mol.-Refr. 61,18 (ber. 61,54). — Auf Grund dieser Ergebnisse, sowie der bei Dest. von Teer usw. erhaltenen Resultate schließt Vf., daß eine einheitliche Theorie für den Ursprung des Erdöles sich nicht aufstellen läßt. Rein aliphatische Erdöle, wie das pennsylvanische, könnten durch Zers. von Fetten entstanden sein. Für naphthenreiches Petroleum, wie das Bakuer, müßte man annehmen, daß sie pflanzlichen Ursprunges sind. (Helv. chim. Acta **2**. 501—10. 1/10. [26/7.] 1919. Genf, Organ.-chem. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

H. Sandqvist und **E. Mohlin**, *Ammoniumtetraoxalat, ein Zersetzungsprodukt des Isoamylnitrits.* Die bei der Zers. des Isoamylnitrits abgesetzten Krystalle sind nicht, wie BOEDTKER (Bull. Soc. de France [4] **17**. 369; C. **1916**. I. 325) annahm, *Methantetracarbonsäure*, sondern Ammoniumtetraoxalat, $NH_4 \cdot C_2O_4H \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Nadeln u. Stäbchen aus W. F. 129,5—130,5° unter Zers. Wl. in Eg., unl. in Ä. u. Bzl. Unveränderlich an der Luft u. über H_2SO_4. Verliert bei 105° W., durch längeres Erhitzen auf 140° Oxalsäure; das zurückbleibende saure Ammoniumoxalat

gibt bei sehr langem Erhitzen offenbar Oxamidsäure vom F. 209° (Zers.). Das bei der Zers. des Isoamylnitrits erhaltene Prod. wurde mit dem synthetischen Präparat u. einer Probe des Prod. von BOEDTKER verglichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 171—73. 14/2. 1920. [2/12. 1919.] Upsala, Univ.-Lab.) RICHTER.

E. Saillard, *Löslichkeit des Milchzuckers und die Wirkung von Säuren und Alkalien darauf.* Die Löslichkeit, bezogen auf wasserfreien *Milchzucker*, betrug (kg Zucker auf 1 kg Wasser) bei etwa 21,5° 0,20, 28° 0,24, 38° 0,307, 48° 0,421, 57° 0,56, 65° 0,77. Zur Inversion benutzte Vf. HCl; es wurden je 100 ccm einer Lösung von 5 g hydratischen Milchzuckers in 100 ccm mit HCl (22—23° Bé.) zu 110 ccm ergänzt und im Wasserbade auf 90° während 30, 60, 90 oder 120 Minuten erhitzt. Dann wurde sofort auf 20° abgekühlt, auf 110 ccm wieder aufgefüllt und die Polarisation und das Reduktionsvermögen bestimmt. Die Hydrolyse war nach 90 Min. beendet. Essigsäure bewirkt unter gleichen Umständen keine Hydrolyse. Eine Milchzuckerlsg. (3,5 g in 100 ccm), die einen Zusatz von NaOH (Alkalität entsprechend 1,4 g CaO in 100 ccm) erhalten hatte, besaß nach 2-stdg. Erhitzen auf 90° nur noch 36% ihrer Alkalität; 85% des vorhanden gewesenen Milchzuckers waren umgewandelt oder zerstört. (Chimie et Industrie **2**. 1035—36. September 1919.) RÜHLE.

H. Staudinger und **Karl Miescher**, *Über Nitrone und Nitrene.* Vom CO_2 leitet sich mittels Ersatz der O-Atome durch andere zweiwertige Gruppen eine Reihe neuer Körperklassen mit Zwillingsbindung ab, z. B. die Ketene, Isocyanate und Allene. Analog kann man von der tautomeren Form der salpetrigen S., bezw. von den Nitroverbb. eine Reihe Körper mit Zwillingsbindung am N ableiten. Die wichtigsten sind in der Tabelle I. zusammengestellt.

Einfache, beim Alkylieren von Aldoxim oder Ketoxim erhaltene Nitrone sind seit langem bekannt, sie wurden aber als cyclische N-Äther aufgefaßt. Die Nitronformulierung solcher Prodd. ist zuerst von AUWERS u. FOSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 720) vorgeschlagen worden. Der Name *Nitrone* stammt von PFEIFFER (LIEBIGS Ann. **411**. 72; C. **1916**. I. 789). Ein weiterer Beweis für die Nitronformulierung ist kürzlich von SEMPER u. LICHTENSTADT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 928; C. **1918**. II. 449) durch das Auffinden von stereoisomeren N-Äthern des Tolylphenylketoxims erbracht worden. Der sichere Nachw. für diese Formulierung wurde von den Vff. dadurch geführt, daß an die 2 Doppelbindungen des Nitrons 2 Moll. Diphenylketen angelagert wurden. — Einw. von Diazoverbb. auf Nitrosokörper. Bei der Einw. von aliphatischen Diazoverbb. auf Nitrosokörper bilden sich nach Gleichung A Nitrone:

$$\text{A. } RN:O + R_2CN_2 \longrightarrow \text{I. } RN\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O - N}{\diagdown CR_2 - N}\Vert \longrightarrow \text{II. } RN\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown CR_2}\Vert \longrightarrow \text{III. } RN \lll \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CR_2}.$$

Die primär zu erwartenden Dihydrofurotriazolderivate (I.) sind nicht erhalten worden, ebensowenig die Dreiringderivate (II.); diese gehen in Nitrone (III.) über. Wahrscheinlich sind Nitrone und Dreiringderivate tautomer. Die Rk. ist schon in einem Fall von PECHMANN untersucht worden, der bei Einw. von Diazomethan auf Nitrosobenzol das Dinitron (IV.) erhielt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 866). Vff. haben zahlreiche aliphatische Diazoverbb. mit Nitrosoverbb. in Rk. gebracht; die Resultate sind in der Tabelle II. zusammengestellt. Die eigentlichen, farbigen Nitrosoverbb. besitzen demnach eine reaktionsfähige Nitrosogruppe; die farblosen oder schwachfarbigen Nitrosamine, resp. Salpetersäureester setzen sich dagegen mit den Diazoverbb. nicht um. Aus Nitrosobenzol und Phenyldiazomethan wurde das Phenyl-N-phenylnitron erhalten, das mit dem von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1556) aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd dargestellten Körper identisch ist. Aus Diphenyldiazomethan erhält man Diphenyl-N-phenyl-

Tabelle I. Verbb. mit Zwillingsbindungen.[1])

	I. $O:C:O$	II. $R\cdot CH:C:O$ Aldoketene	III. $R_2:C:C:O$ Ketoketene	IV. $R_2:C:C:C:R_2$ Allene	V. $R\cdot N:C:O$ Alkylisocyanate
Wasserstoffverbb.	$O:N:O$ H Salpetrige Säure (t)	$R\cdot CH:N:O$ H Aldoxime (t)	$R_2:C:N:C:R_2$ H Ketoxime (t)	$N_2:C:N:C\cdot R_2$ H (Nitrenwasserstoff)[2])	$R\cdot N:N:O$ H Diazohydrat (t)
Alkylverbb.	$O:N:O$ R Nitrokörper	$R\cdot CH:N:O$ R Aldonitrone	$R_2:C:N:O$ R Ketonitrone	$R_2:C:N:CR_2$ R Nitrene	$R\cdot N:N:O$ R Azoxyverbb.
Säuren	$O:N:O$ OH Salpetersäure	$R\cdot CH:N:O$ OH Aldonitronsäuren (Isonitrosoverbb.)	$R_2:C:N:C:O$ OH Ketonitronsäuren	$R_2:C:N:C:R_2$ OH (Nitrensäuren)	$R\cdot N:N:O$ OH Nitramine

[1]) Die eingeklammerten Verbb. sind nicht bekannt. Verbb. mit eingeklammertem (t) sind in der tautomeren Form bekannt. — [2]) Nitrenwasserstoffderivate sind nicht existenzfähig, sondern lagern sich in SCHIFFsche Basen um.

Tabelle II.

	$C_6H_5\cdot NO$	$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NO$ p-	$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO$ p-	$R_2:N\cdot NO$	$C_5H_{11}O\cdot NO$
$H_2C:N_2$[1])	sehr lebhaft	lebhaft	fast augenblicklich	nicht	—
$(C_6H_5)(CH_3)C:N_2$	fast augenblicklich[2])	—	lebhaft[2])	nicht	nicht
$(C_6H_5)HC:N_2$	sehr lebhaft	—	langsam[2])	—	—
$(C_6H_5)_2C:N_2$	lebhaft	ziemlich lebhaft	lebhaft	nicht	nicht
C_6H_4 / C_6H_4 $>C:N_2$	langsam	—	s. langsam[2])	nicht	nicht
$(C_2H_5O_2C)CHC:N_2$	langsam	—	nicht	nicht	nicht
CH_3O_2C / C_6H_5OC $>C:N_2$	nicht	—	nicht	nicht	nicht
$(C_2H_5O_2C)_2C:N_2$	nicht	—	nicht	nicht	nicht

[1]) Diazomethan liefert Dinitrone. — [2]) Das Reaktionsprod. wurde noch nicht genauer untersucht.

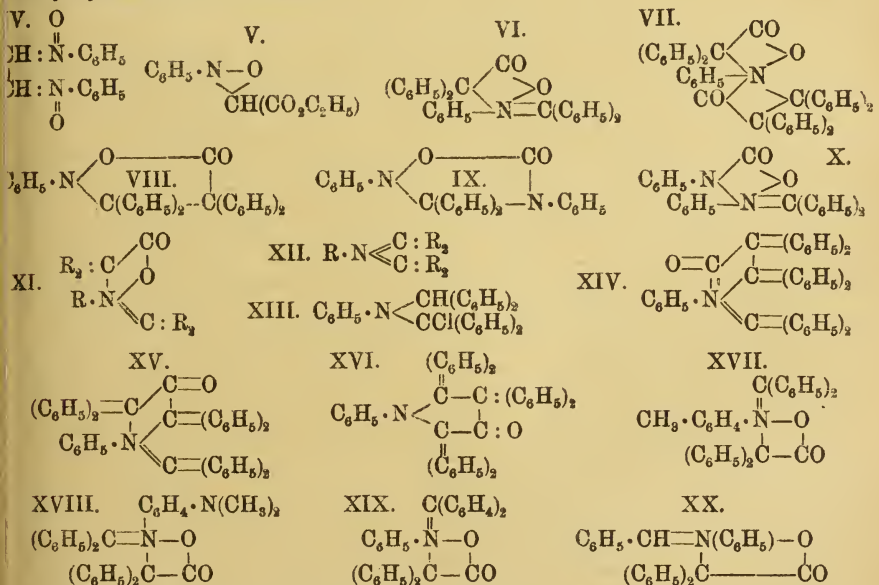
nitron. Aus Diazoessigester und Nitrosobenzol entsteht ein Öl, möglicherweise das Dreiringprod. V.

Die **Nitrone** sind gut krystallisierte, schwach farbige Verbb. Die Farbe der Nitrone gleicht ungefähr den entsprechenden SCHIFFschen Basen. Die Nitrone sind reaktionsfähiger als die Nitroverbb., aber lange nicht in dem Maße, wie die Ketene, das CO_2 an Reaktionsfähigkeit übertreffen. Arylsubstituierte Nitrone sind recht beständig u. neigen nicht zur Polymerisation. Die aliphatisch substituierten Nitrone scheinen unbeständig zu sein und sich zu polymerisieren. Groß ist der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit gegenüber W., Alkoholen und Aminen, die mit Nitronen nicht oder träge reagieren, mit Ketenen dagegen lebhaft. Mit *Phenylhydrazin* und *Hydroxylamin* tritt in der Wärme folgende Rk. ein:

$$(C_6H_5)_2C:N(:O)C_6H_5 + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2N(:O).$$

W. wirkt in Ggw. von SS. auf Nitrone ein; das Nitron wird in den Aldehyd,

resp. das Keton und Phenylhydroxylamin aufgespalten, letzteres lagert sich in p-Aminophenol um. Diphenylketen vereinigt sich leicht mit ungesättigten Verbb. zu Vierringderivaten. Diphenyl-N-phenylnitron zeigt nicht die gleiche Reaktionsfähigkeit. An Benzylidenanilin, Azodicarbonester lagert es sich nicht an; es vereinigt sich nur mit Diphenylketen und Phenylisocyanat. Das Reaktionsprod. mit 1 Mol. Diphenylketen hat die Formel VI.; es verhält sich wie ein β-Lacton und spaltet leicht CO_2 ab. Dann wird noch 1 Mol. Diphenylketen (VII.) angelagert, und diese Rk. beweist sicher die Nitronformulierung. Die Anlagerungsprodd. von Phenylisocyanat an Nitrone wurden von BECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 3335) als Fünfringe formuliert. Derartige Fünfringe könnten sich mit Diphenylketen (VIII.), wie mit Phenylisocyanat (IX.) bilden. Das Diphenylketenprod. besitzt nach obigem nicht diese Formel. Die Prodd. aus Phenylisocyanat verhalten sich anders. Beim Erhitzen spalten sie teilweise CO_2 ab, teilweise wird Phenylisocyanat zurückgebildet; beide Spaltungen sind mit der Vierringformel (X.) vereinbar. Beim Erhitzen verpuffen die Nitrone. Dabei wird aber kein Gas abgegeben. Es ist anzunehmen, daß das Nitron beim Erhitzen ganz oder teilweise in den Dreiring übergeht. Beim Zerfall des Phenyl-N-phenylnitrons wurde erhalten: Benzaldehyd, Benzylidenanilin, Azobenzol und Nitrosobenzol. Nebenher tritt noch Umlagerung in Benzanilid ein, eine BECKMANNsche Umlagerung. Diphenyl-N-phenylnitron zerfällt analog in Benzophenon, Benzophenonanilin u. etwas Nitrosobenzol. Das Reaktionsprod. aus Nitrosobenzol und Diazoessigester zersetzt sich in Glyoxylester und Azobenzol.



Nitrene entstehen beim Erhitzen der Anlagerungsprodd. von Diphenylketen an Nitrone unter CO_2-Abspaltung (XI. u. XII.). So wurden hergestellt Triphenyl-N-phenylnitren, Tetraphenyl-N-phenylnitren, ferner das unbeständige Diphenylendiphenyl-N-phenylnitren. Benzophenonoxim lagert leicht Diphenylketen an; das noch nicht aufgeklärte Additionsprod. zerfällt beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung u. liefert Benzophenonbenzhydrylamin, das vielleicht durch Umlagerung des primär entstandenen Nitrens gebildet wurde.

Die Nitrene sind als Nitrokörper aufzufassen, bei denen beide O-Atome durch

Methylenreste ersetzt sind. Die arylsubstituierten Nitrene sind krystallisierte, farbige Körper, tiefer farbig als die Nitrone. Für die Nitrene ist auch die Dreiringformel (als Äthyleniminderivate) nicht ausgeschlossen. Außer der Farbe spricht für die Nitrenformulierung das Verhalten bei der Reduktion. Tetraphenyl-N-phenylnitren geht dabei in Dibenzhydrylanilin über, das aus Benzhydrylanilin u. Diphenylbrommethan hergestellt wurde. Die erhaltenen Nitrene sind recht beständig; sie neigen nicht zur Polymerisation u. werden bei höheren Tempp., zum Unterschied von den Nitronen, nicht verändert. Sie reagieren leicht mit Säuren. Aus Tetraphenyl-N-phenylnitren entsteht mit HCl das Anlagerungsprod. XIII., das sich beim Erhitzen in das Nitren zurückverwandelt. Es besitzt ein sehr reaktionsfähiges Cl-Atom, das leicht gegen OH ausgetauscht wird. Mit ungesättigten Verbb. reagiert das Nitren nicht, ausgenommen mit Diphenylketen, und zwar lagert es nur 1 Mol. Diphenylketen an. Für das Anlagerungsprod. kommen 3 Formeln in Frage (XIV., XV., XVI.), von denen XIV. u. XV. wahrscheinlich erscheinen, weil beim Erhitzen Abspaltung von Diphenylketen und Rückbildung des Nitrens eintritt.

Versuchsteil. I. Verss. mit Diphenyldiazomethan. *Diphenyl-N-phenylnitron*, $C_{19}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C : N(: O)\cdot C_6H_5$, erhalten durch Versetzen von 15,8 g Nitrosobenzol in 100 ccm Bzl. unter Eiskühlung mit 30 g rohem Diphenyldiazomethan in 100 ccm PAe.; ll. in Chlf.; schwer l. in A., fast unl. in Ä.; schwach gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 216—217° unter Zers. Verss., das Nitron durch Oxydation von Benzophenonanilin mit H_2O_2 in Aceton oder mit HgO in Ä. oder mit alkal. Permanganat zu erhalten, mißlangen. Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 wird das Nitron in *Benzophenon* und *p-Amidophenol* gespalten. Durch zweitägiges Kochen des Nitrons mit einer wss.-alkoh. Lsg. von Hydroxylaminsulfat wurde *Benzophenonoxim* erhalten. Ebenso wurde mit alkoh. Phenylhydrazin *Benzophenonphenylhydrazon* gewonnen. Beim Erhitzen des Nitrons mit Eisenpulver entsteht *Benzophenonanilin*.

In die Lsg. des Nitrons in Chlf. wurde 20 Stdn. 5%ig. Ozon eingeleitet; beim Aufarbeiten des Reaktionsprod. wurde *Benzophenon* und *Nitrobenzol* nachgewiesen. Beim Erhitzen über den F. verpufft das Nitron ohne Gasentw. Führt man die Zers. in Bzl.-Lsg. (im Bombenrohr bei 250°) aus, so kann man unter den Zersetzungsprodd. *Benzophenon* u. *Benzophenonanilin* isolieren; auch *Nitrosobenzol* entsteht bei der Verpuffung. Das Nitron lagert sich leicht an Phenylisocyanat und Diphenylketen; es reagiert nicht mit Azodicrabonester, Azobenzol, Benzylidenanilin und Fumarester. — *Phenylisocyanat + Diphenyl-N-phenylnitron*, $C_{16}H_{20}O_2N_2 =$ X. (?). B. durch Stehenlassen von 18,2 g Nitron mit 8 g Phenylisocyanat in 40 ccm Bzl.; Krystalle aus Essigester; F. 164—165°; swl. in Ä.; ll. in k. Bzl. und Essigester. Durch Kochen mit A. oder $NaOC_2H_5$ wird das Prod. in die Komponenten gespalten. Zers. sich etwas beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung; 50% der theoretischen Menge CO_2 wurden nach 1-stdg. Erhitzen auf 210° erhalten. — *Diphenylketen + Diphenyl-N-phenylnitron*, $C_{33}H_{25}O_2N =$ VI., erhalten durch Eintragen von 24,3 g Diphenylketen in 24,3 g Diphenyl-N-phenylnitron in Bzl. unter Kühlung und unter CO_2-Atm. Gelbes Pulver; F. 181° unter CO_2-Abspaltung; swl.

2-Diphenylketen + 1-Diphenyl-N-phenylnitron = VII., erhalten durch Erhitzen von 30 g des Anlagerungsprod. von 1 Mol. Diphenylketen an das Nitron mit 13 g Diphenylketen und etwas Bzl. auf dem Wasserbade im CO_2-Strome. Weißes Krystallpulver (aus Bzl. mit Ä. gefällt); F. 166—168°; spaltet bei 200° CO_2 ab. — *Tetraphenyl-N-phenylnitren*, $C_{32}H_{25}N = C_6H_5\cdot N[: C(C_6H_5)_2]_2$, erhalten durch Erhitzen des Prod. aus 1 Mol. Diphenylketen u. 1 Mol. Diphenyl-N-phenylnitron auf 190°; gelbe Prismen aus h. A.; F. 137°; ll. in Bzl., Ä., Essigester, CS_2, Chlf., h. Aceton und h. A.; swl. in PAe., k. Aceton u. A.; läßt sich in kleinen Mengen unzers. destillieren. — *Dibenzhydrylanilin*, $C_{32}H_{27}N = C_6H_5\cdot N[CH(C_6H_5)_2]_2$, erhalten durch Reduktion des Nitrens in Ä. mit Na-Amalgam; Nadeln aus A. oder

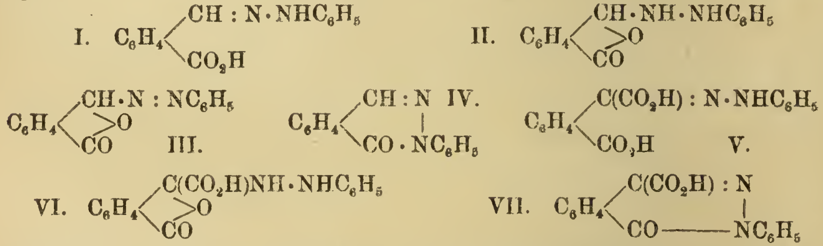
Aceton; F. 160—161°; schwache Base; etwas l. in konz. HCl oder H_2SO_4; wird durch W. wieder gefällt. Liefert kein Nitrosamin. Dieselbe Verb. wurde erhalten durch Erhitzen von 1,7 g Benzhydrylanilin mit 1.6 g Diphenylbrommethan u. 2 ccm Chinolin auf 150—160°. — *Diphenylketen + Tetraphenyl-N-phenylnitren*, $C_{60}H_{45}O_2N$, erhalten durch Erhitzen der Komponenten im CO_2-Strome auf dem Wasserbade; Nadeln aus CS_2; F. 203,5—204,5°. Spaltet sich beim Erhitzen in die Komponenten. — Tetraphenyl-N-phenylnitren lagert sich an Phenylisocyanat, Phenylsenföl, Benzylidenanilin, Diphenyldiazomethan nicht an; es reagiert leicht mit Säuren und Halogen. — *HCl-Additionsprod.*, $C_{32}H_{26}NCl$, erhalten durch Kochen des Nitrens mit konz. HCl, besser durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Nitrens; Nadeln; F. 163°. Beim Erhitzen mit Alkalien wird HCl quantitativ abgespalten; das Reaktionsprod., F. ca. 225°, ist wahrscheinlich ein Aminoalkohol. HCl wird auch beim Erhitzen des Additionsprod. über den F. abgespalten unter Rückbildung des Nitrens. — Das Nitren nimmt in Chlf.-Lsg. 1 Mol. Cl oder 1 Mol. Br auf unter B. gelber Körper von unscharfem F., die beim Erhitzen HHlg. abspalten, beim Behandeln mit Alkalien teilweise HHlg. abspalten. — *Diphenyl-N-p-tolylnitron*, $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, erhalten durch Zugabe von 10 g Nitrosotoluol in Ä. zu 15 g Diphenyldiazomethan in PAe. unter Kühlung; gelbliche Nädelchen aus Bzl. und PAe.; F. 153° unter Zers.; lichtempfindlich. — *Diphenylketendiphenyl-N-p-tolylnitron*, $C_{34}H_{27}O_2N$ = XVII., aus 10 g Diphenyl-N-p-tolylnitron u. 6,7 g Diphenylketen; gelbe Krystalle aus Bzl.; unl. in Ä. u. PAe., F. 161° unter CO_2-Abspaltung. — *Tetraphenyl-N-p-tolylnitren*, $C_{33}H_{27}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[:C(C_6H_5)_2]_2$; B. durch Erhitzen des Nitrons auf 170°; gelbe Krystalle aus A.; F. 118°; ll. in Ä., Bzl., Lg., PAe.; swl. in A. — *Diphenyl-N-p-dimethylamidophenylnitron*, $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2C:N:O[C_6H_4N(CH_3)_2]$; B. aus 24 g Diphenyldiazomethan in PAe. und 18 g Nitrosodimethylanilin in Bzl. unter Kühlung; gelbgrün; F. 186—187° unter Zers. Zers. sich durch Kochen mit Bzl., CS_2, Essigester. Rasches Umkrystallisieren aus Essigester ergab ein grünes Prod. vom F. 139°. — *Diphenylketendiphenyl-N-dimethylamidophenylnitron* = XVIII.; B. aus 4,2 g Nitron und 2,5 g Keten; gelbgrün; F. 169° unter CO_2-Abspaltung; unl. in PAe.; wl. in Ä., Aceton, Bzl., CCl_4 u. CS_2; zll. in Chlf. und h. Eg.; l. in h. konz. H_2SO_4 rotbraun, W. fällt daraus einen weißen Körper. — *Tetraphenyl-N-p-dimethylamidophenylnitren*, $C_{34}H_{30}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N[:C(C_6H_5)_2]_2$; B. durch Erhitzen des Nitrons auf 180°; orange Krystalle aus Aceton; F. 155°. — *Diphenyl-N-methylnitron* (ALESSANDRI, C. **1915**. I. 672) reagiert ebenfalls mit Diphenylketen, liefert aber kein krystallisiertes Additionsprod.

II. Verss. mit anderen Diazoverbb. — *Diphenylen-N-phenylnitron*, $C_{19}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(:O):C(C_6H_4)_2$; B. analog aus Diphenylendiazomethan. (Bei der Darst. von Diphenylendiazomethan nach STAUDINGER u. GAULE wurde beobachtet, daß ganz reines Fluorenonhydrazon nicht autoxydierbar ist, daß man aber in dem rohen Prod. leicht Diphenylendiazomethan erhält.) Das Nitron bildet gelbe Nadeln (aus Bzl. mit PAe.); F. 192—193° unter Zers. Verwandelt sich nach längerem Kochen mit Phenylhydrazin in A. in *Fluorenonphenylhydrazon*, F. 151—152°. Das Nitron liefert nach Erhitzen in Bzl. auf 250° etwas Anilin u. Fluorenon. — *Diphenylketendiphenylen-N-phenylnitron*, $C_{33}H_{23}O_2N$ = XIX., aus 16,2 g Nitron und 14,5 g Keten in Bzl. und absol. Ä.; schwachgelbes Pulver; F. 157—158° unter CO_2-Abspaltung; l. in Eg. unter CO_2-Abspaltung; durch Fällen mit W. resultieren gelbe Nadeln, F. 124°. L. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Das Additionsprod. spaltet sehr leicht CO_2 ab, und zwar werden $^3/_4$ der berechneten Menge abgegeben. CO_2 wird abgespalten beim Kochen in Chlf. oder Bzl., auch bei längerem Stehen in Chlf., wobei es sich in *Diphenylendiphenyl-N-phenylnitren*, $C_6H_5N[:C(C_6H_4)_2]_2$, verwandelt. Zur Darst. des Nitrens wird das Anlagerungsprod. XIX. in Bzl.

1 Stde. gekocht, das Bzl. wird im Vakuum abgedampft, der grüne Rückstand in Ä. u. PAe. gel. und auf —80° abgekühlt. Grünes Pulver, F. 90—100°. Verhält sich wie die übrigen Nitrene. Das farblose *Diphenylketenadditionsprodukt* liefert Krystalle aus Essigester, F. 250°. Bei Kochen in Bzl. wird das grüne Nitren in einen farblosen, isomeren Körper, F. 216—217°, verwandelt. — *Phenyl-N-phenylnitron*, $C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$; B. analog aus Phenyldiazomethan u. Nitrosobenzol in Bzl.; weiß; F. 112—113°. — *Phenyl-N-p-dimethylamidophenylnitron*, aus Phenyldiazomethan u. p-Nitrosodimethylanilin (reagiert langsam); grüne Blättchen, F. 138 bis 140°. — Phenyl-N-phenylnitron zers. sich in der Hitze unter B. von Benzaldehyd, etwas Nitrosobenzol, Benzylidenanilin und Azobenzol, ferner von Benzanilid. — *Diphenylketen + Phenyl-N-phenylnitron*, $C_{27}H_{21}O_2N$ = XX., weißes Pulver, F. 186—190°; swl. Aus der äth. Mutterlauge scheiden sich weiße Krystalle vom F. 223° aus. — *Triphenyl-N-phenylnitren*, $C_6H_5\cdot N\{[(:CH\cdot C_6H_5)[:C_6H_5)_2]\}$, aus dem Prod. XX. beim Erhitzen auf 215°; gelbliche Krystalle aus Methylalkohol; aus der Mutterlauge krystallisiert ein Körper vom F. 223°. — *Diazoessigester* und *Nitrosobenzol* reagieren sehr träge unter B. eines Öles (V.?). Bei der Vakuumdest. wurde aus dem Öl Glyoxylsäureester erhalten. ferner Azobenzol. (Helv. chim. Acta **2**. 554—82. 1/10. [7/7.] 1919. Chem. Lab. Technischer Hochschule, Zürich.) SCHÖNFELD.

James Scott, *Anilinchlorhydrat. Seine mikroskopisch kleinen Modifikationen.* U. Mk. bilden die Krystalle des *Anilinchlorhydrats* ein Gitter sich rhomben und quadratartig kreuzender langer Nadeln. Durch Sublimieren erhaltenes Salz zeigt moosartig ausgebildete Konglomerate winziger Krystalle, die Blättern, Federn o. dgl. ähneln. Aus absol. A. ausgeschiedene Kryställchen besitzen dreieckigen Querschnitt und blätterige Struktur. Die typischen Krystallformen werden in Vergrößerung abgebildet. (Chem. Trade Journ. **65**. 673—74. 13/12. 1919.) BUGGE.

Prafulla Chandra Mitter und **Inanendra Nath Sen**, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phthalaldehydsäure und Phthalonsäure: Phenylhydrazo- und Azophthalid.* Die bei der Einw. von Phenylhydrazin auf *Phthalonsäure* entstehenden Verbb. konnten früher (Journ. Soc. Chem. London **111**. 988; C. **1918**. I. 1028) nicht isoliert werden. Die Vff. haben jetzt das Phenylhydrazon erhalten und gefunden, daß dasselbe mit verd. Salzsäure in *Phenylphthalazoncarbonsäure* übergeht, die als *Anhydrophenylhydrazin-o-carboxyphenylglyoxylsäure* bereits bekannt ist. — *Phthalaldehydsäure* liefert unter ähnlichen Bedingungen *Phenylhydrazophthalid*, das bei der Oxydation in *Phenylazophthalid* und beim Behandeln mit Eg. in *Phenylphthalazon* übergeht.



Experimentelles. *Phenylhydrazon der Phthalaldehydsäure*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (I.). Aus Phthalaldehydsäure in Sodalsg. und Phenylhydrazinhydrochlorid. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. F. 106°. Färbt sich an der Luft rosa, ll. in Natriumbicarbonat und Ammoniak. Wird von Eg. in *Phenylhydrazophthalid* (II.) umgewandelt. — *Phenylazophthalid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (III.). Aus Phenylhydrazophthalid und Mercuriacetamid in sd. Aceton. Gelbe Platten aus verd. Aceton, F. 149—150°, unl. in Sodalsg. Gibt mit konz. H_2SO_4 Purpurfärbung. Die alkoh. Lsg. ist grünlichgelb und wird

bei Zusatz von Alkali rosa, ll. in Aceton und Bzl. — *Phenylphthalazon*, $C_{14}H_{10}ON_2$ (IV.). Aus Phenylhydrazophthalid mit h. Eg. Hellrosafarbige Nadeln, F. 105°, unl. in sd. Alkali. — *Phenylhydrazinderivat der Phthalonsäure*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$ (V. oder VI.). Aus Phthalonsäure in Sodalsg. und Phenylhydrazinhydrochlorid. Krystallinische Flocken, F. 171—172°. Konnte nicht umkrystallisiert werden. — *Phenylphthalazoncarbonsäure (Anhydrophenylhydrazin-o-carboxyphenylglyoxylsäure)*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$ (VII.). Als Nebenprod. bei der Darst. vorstehender Verb. Aus vorstehender Verb. mit verd. Salzsäure. Nadeln, F. 210°, ll. in Sodalsg. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1145—48. Oktober. [31/5.] 1919. Calcutta, Univ. College. Sir TARAK NATH PALIT Lab.) POSNER.

Martin Onslow Forster und **Hans Spinner**, *Untersuchungen in der Camphanreihe.* Teil 37. *Arylderivate des Imino- und Aminocamphers.* (Teil 36: Journ. Chem. Soc. London **105**. 2270; C. **1915**. I. 369.) Die durch Reduktion der Aryliminocampher entstehenden Arylaminocampher zeigen ein gegen die entsprechende Iminoverbb. stark vermindertes Drehungsvermögen. — *α-Naphthylaminocampher*, $C_{20}H_{23}ON = C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus α-Naphthyliminocampher (SINGH, MAZUMDER, Journ. Chem. Soc. London **115**. 573; C. **1920**. I. 168) in Ä. beim Schütteln mit 10%ig. KOH u. Zn-Staub, vierseitige Prismen aus A., F. 165°, ll. in Bzl., Chlf., sd. Aceton, wl. in k. A., unl. in h. PAe., $[\alpha]_D = +115,5°$ (0,1215 g in 25 ccm Chlf.). — *β-Naphthylaminocampher*, analog der α-Verb. erhalten, vierseitige Tafeln aus A., F. 157—158°, ll. in organischen Fll., unl. in PAe., $[\alpha]_D = +140,5°$ (0,1255 g in 25 ccm Chlf.). — *o-Chlorphenylaminocampher*, $C_{16}H_{20}ONCl$, aus o-Chlorphenyliminocampher, farblose Prismen aus A., F. 148°, ll. in organischen Fll. außer A., PAe., $[\alpha]_D = +94,4°$ (0,1236 g in 25 ccm Chlf.). — *m-Chlorphenylaminocampher*, farblose Krystalle aus verd. A., F. 98—99°, ll. in organischen Fll., $[\alpha]_D = +118,2°$ (0,1234 g in 25 ccm Chlf.). — *m-Carboxyphenyliminocampher*, $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_{14}O : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus je 1 Mol. Campherchinon und m-Aminobenzoesäure in A. bei 3-stdg. Erhitzen, gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 195,5°, ll. in A., Chlf., sd. Bzl., unl. in PAe., $[\alpha]_D = +470,4°$ (0,1218 g in 25 ccm Chlf.). — *p-Carboxyphenyliminocampher*, aus Campherchinon und p-Aminobenzoesäure, braungelbe Prismen aus verd. A., F. 237°, $[\alpha]_D = +422,8°$ (0,1217 g in 25 ccm Chlf.). — *m-Carboxyphenylaminocampher*, $C_{17}H_{21}O_3N = C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus m-Carboxyphenyliminocampher in wss. Alkali beim Schütteln mit Zn-Staub, farblose Nadeln aus verd. A., F. 210—211°, ll. in Aceton, Chlf., l. in A., wl. in Bzl., unl. in PAe., $[\alpha]_D = +127,1°$ (0,1235 g in 25 ccm Chlf.). — *p-Carboxyphenylaminocampher*, farblose Krystalle aus verd. A., F. 239° nach vorherigem Schrumpfen und Verfärben, $[\alpha]_D = +120,8°$ (0,1207 g in 25 ccm Chlf.). — *p-Acetylaminophenyliminocampher*, $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_{14}O : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus je 1 Mol. Campherchinon und p-Aminoacetanilid in A. bei 4-stdg. Kochen, gelbe sechsseitige Tafeln aus verd. A., F. 211—212°, ll. in A., Chlf., wl. in k. Bzl., h. PAe., $[\alpha]_D = +862,4°$ (0,1220 g in 25 ccm Chlf.). — *p,p-Diphenylenbisiminocampher*, $C_{32}H_{36}O_2N_2 = [\cdot C_6H_4 \cdot N : C_{10}H_{14}O]_2$, aus 6,6 g Campherchinon und 3,6 g Benzidin in 80 ccm A. bei 6-stdg. Erhitzen; dimorph, gelbgrüne Prismen, F. 276°, $[\alpha]_D = +1159,3°$ (0,1231 g in 25 ccm Chlf.), u. leichter l. goldbraune Nadeln, $[\alpha]_D = +1116,8°$ (0,1220 g in 25 ccm Chlf.). — *p-Benzolazophenyliminocampher*, rote Nadeln, F. 135°, $[\alpha]_D = +677,0°$ in Chlf., gibt bei der Reduktion in Ä. mit 10%ig. wss. KOH und Zn-Staub *p-Benzolazophenylaminocampher*, $C_{22}H_{25}ON_3 = C_6H_{15}O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, dreieckige, rotbraune Tafeln, F. 170°, da die reduzierte äth. Lsg. farblos ist und an der Luft sofort orange wird, entsteht bei der Reduktion vielleicht das Hydrazinderiv., das durch Luft wieder zur Azoverb. oxydiert wird. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 889—95. Juli [3/7.] 1919. E. C. 4, St. Swithin's Lane. Salter's Hall.) FRANZ.

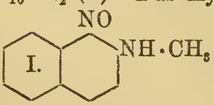
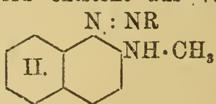
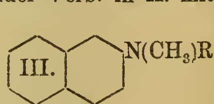
G. Georgievics, *Neuere Ansichten über die Konstitution der Triphenylmethan*

farbstoffe. Vorläufige Veröffentlichung eines Kapitels aus einem noch nicht gedruckten Buch des Vfs.: „Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution". Aus der Betrachtung der *Absorptionsspektra* der *Triphenylmethanderivate* ergibt sich folgendes: Aus der Tatsache, daß gewisse Gruppen, in den nichtsubstituierten Kern des Malachitgrüns eingeführt, so wirken, daß sie den charakteristischen Doppelstreifen verschieben, läßt sich der Schluß ziehen, daß diese Substitutionen den Zustand der beiden $-C_6H_4N(CH_3)_2$-Gruppen, welche den Doppelstreifen bedingen, verändern. Nach dem optischen Befund wird man zu der Annahme gedrängt, daß sich die zwei Gruppen, die die Farbe der *Diaminotriphenylmethanfarbstoffe* bedingen, in einem verteilt-chinoiden Zustand befinden. Die „Zustandsformel" $C\left(\begin{matrix}-C_6H_5\\ \equiv(C_6H_4NX_2)_2\cdot Cl\end{matrix}\right.$ kann als der beste Ausdruck des optischen Verhaltens erklärt werden. Sie soll zum Ausdruck bringen, daß sich 1. die in der Klammer stehenden aromatischen Kerne in einem gleichen, und zwar verteilt-chinoiden, Zustand befinden; 2. daß auch das Zentralkohlenstoffatom bei dem Übergang der farblosen Carbinolbasen in die Farbstoffe in einen besonderen Sättigungszustand versetzt worden ist. Zu diesen zwei Faktoren gesellt sich noch der Stickstoff der auxochromen Gruppen. Die Rolle der auxochromen Gruppen bei dem Zustandekommen der Farbe ist aber nicht so groß, als man bisher angenommen hatte. Bei den *Triaminotriphenylmethanfarbstoffen* tritt im Spektrum neben den Doppelstreifen das Bild der dritten NX_2-Gruppe in Form eines schwächeren Nebenstreifens auf. Es sind daher alle Konstitutionsformeln, bei denen das verschiedene Verhalten der Gruppen nicht berücksichtigt erscheint, zu verwerfen. Aus dem optischen Verhalten ist zu schließen, daß in der Gruppe $-C_6H_4NX_2$ ein verteilt-chinoider Zustand, nur schwächer entwickelt, dem benzoiden Zustand näherstehend, vorhanden sein muß. Man kann sich die Vorstellung bilden, daß nicht zu jeder Zeit alle drei Aminophenylgruppen innerhalb der den verteilt-chinoiden Zustand bedingenden Wirkungssphäre des Säurerestes bleiben. Nicht alle Rosanilinfarbstoffe befinden sich in demselben Zustand u. können nicht einer bestimmten Formel entsprechen. Ihre Konstitution wird je nach der Natur der vorhandenen farbentwickelnden Gruppen Formeln entsprechen, welche eine Mittelstellung zwischen

$$C\left(\begin{matrix}-C_6H_4NX_2\\ \equiv(C_6H_4NX_2)_2\cdot Cl\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C\left(\equiv(C_6H_4NX_2)_3\cdot Cl\right.$$

einnehmen. Es ist wahrscheinlich, daß auch in anderen Farbstoffgruppen analoge Verhältnisse herrschen. (Chem.-Ztg. **44**. 41—43. 13/1. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) Jung.

Gilbert T. Morgan und **Frederick Page Evens**, *β-Naphthylmethylamin.* Die Vff. haben gefunden, daß man das bisher nur unbequem zugängliche *β-Naphthylmethylamin* in guter Ausbeute erhält, wenn man 100 g *β*-Naphthol mit 75 g Methylaminhydrochlorid und 190 ccm 5-n. Natronlauge in einem rotierenden Stahlautoklaven 7 Stdn. auf 200—220° erhitzt, wobei der Druck auf 21 Atmosphären steigt. Farblose, an der Luft schnell dunkel werdende Fl. $Kp._{766}$ 317°, $Kp._{60}$ 207°. — *β-Naphthylmethylnitrosamin.* Hellgelbe Nadeln, F. 88°. — *1-Nitroso-β-naphthylmethylamin,* $C_{11}H_{10}ON_2$ (I.). Das Hydrochlorid entsteht aus vorstehender Verb. in A. mit ge-

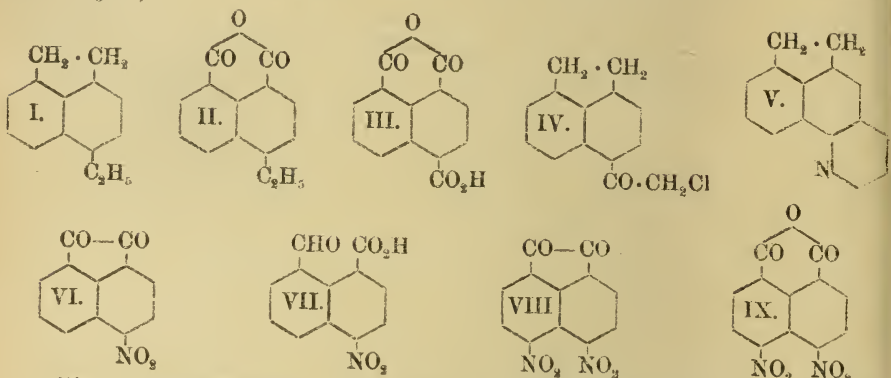
sättigter alkoh. HCl-Lsg. bei 0° (20 Stdn.). Die freie Base bildet dunkelgrüne Platten aus Aceton, F. 142°. Gibt nicht die Liebermannsche Rk. Liefert mit alkoh. Salzsäure im Rohr bei 100° eine Anhydrobase (Methenyl-1,2-naphthylendiamin). — *Benzolazo-β-naphthylmethylamin,* $C_{17}H_{15}N_3$ (II. R = C_6H_5). Aus *β*-Naphthylmethyl-

amin u. Benzoldiazoniumchlorid mit Natriumacetat. Aus β-Naphthylmethylnitrosamin und Anilin in h. Eg. Scharlachrote Nadeln aus A., F. 82—83°. — Violett l. in konz. H_2SO_4. — *p-Nitrobenzol-1-azo-β-naphthylmethylamin*, $C_{17}H_{14}O_2N_4$ (II. R = $C_6H_4\cdot NO_2$). Aus β-Naphthylmethylamin und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat. Aus β-Naphthylmethylnitrosamin u. p-Nitroanilin in h. Eg. Dunkelbraune, bronzeglänzende Nadeln aus Essigester, Aceton, Bzl. oder Eg., F. 190 bis 192°. Violett l. in konz. H_2SO_4. Analoge, dunkelrote Farbstoffe wurden erhalten mit den Diazoderivaten von Sulfanilsäure, Naphthionsäure, Pikraminsäure u. Diaminostilbendisulfosäure. — *Aceto-β-naphthylmethylamid*, $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)CO\cdot CH_3$. Aus β-Naphthylmethylamin und Essigsäureanhydrid. Farblose, rhombische Prismen aus PAe., F. 50—51°. — *Benz-β-naphthylmethylamid*, $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)CO\cdot C_6H_5$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose Nadeln aus PAe., F. 84°. — *Toluol-p-sulfon-β-naphthylmethylamid.* Aus β-Naphthylmethylamin, Toluol-p-sulfochlorid und geschmolzenem Natriumacetat beim Zusammenreiben. Farblose, verästelte Nadeln aus A., F. 73°. — *Benzyl-β-naphthylmethylamin*, $C_{18}H_{17}N$ (III., R = $CH_2\cdot C_6H_5$). Aus β-Naphthylmethylamin u. Benzylchlorid beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge. Farblose Nadeln, F. 82—83°, l. in Bzl., Aceton und A. — *2,4-Dinitrophenyl-β-naphthylmethylamin*, $C_{17}H_{13}O_4N_3$ [III., R = $C_6H_3(NO_2)_2$]. Aus β-Naphthylmethylamin und 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol mit geschmolzenem Natriumacetat in sd. A. Orangerote Prismen aus Bzl. oder Eg., F. 183°. — *2,4-Dinitrophenylnitro-β-naphthylmethylamin*, $C_{17}H_{12}O_6N_4 = NO_2\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)C_6H_3(NO_2)_2$. Aus vorstehender Verb. u. Salpetersäure in Eg. Gelbe Platten aus A., F. 156—157°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1140—45. Okt. [7/8.] 1919. London. City and Guilds Technical College. Finsbury.) POSNER.

Fritz Mayer und **Waldemar Kaufmann**, *Studien in der Acenaphthenreihe. I.* Zweck der Verss. war außer Gewinnung neuer, möglichst technisch wertvoller Abkömmlinge des Acenaphthens, festzustellen, ob analog der in der peri-Stellung des Naphthalins sitzenden Äthylenbrücke sich eine weitere in die 2. peri-Stellung des Naphthalins einführen läßt. — Verss. über Einw. von Äthylenbromid auf Acenaphthen in Ggw. von $AlCl_3$ blieben erfolglos; auch Oxalylchlorid gibt mit Acenaphthen + $AlCl_3$ nur etwas Acenaphthencarbonsäure. Mit Br wurde Dibromacenaphthentetrabromid erhalten, das zu einem Tetrabromacenaphthen abgebaut werden kann. Einw. von Äthylbromid + $AlCl_3$ auf Acenaphthen führt zur B. von *5-Äthylacenaphthen* = I., dessen Konstitution durch Überführung in *4-Äthylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid* = II. und *Naphthalin-1,4,8-tricarbonsäure* = III. festgelegt wurde. 5-Äthylacenaphthenchinon-1,2 ließ sich nicht rein erhalten. Verss. zur Darst. der Acenaphthen-5-essigsäure blieben erfolglos. 5-Bromacenaphthen ließ sich mit Acetessigester oder Malonester nicht in Rk. bringen; ferner scheiterte die Darst. des Acenaphthen-5-aldehyds. — Von weiteren neuen Acenaphthenabkömmlingen wurden erhalten: *5-[Chloracetyl]acenaphthen* = IV., ein *Nitroderivat des 5-Acetylacenaphthens*, *Pyridino-4,5-acenaphthen* = V., *5-Nitroacenaphthenchinon-1,2* = VI. (bei dessen B. die in peri-Stellung befindliche CO-Gruppe nach p orientiert, während Naphthalsäure beim Nitrieren 3-Nitronaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid liefert), *4- (oder 5?)-Nitronaphthalaldehydsäure* = VII., *5,6-Dinitroacenaphthenchinon* = VIII., das beim Abbau die *Dinitronaphthalsäure* = IX. liefert.

Versuche. *Dibromacenaphthentetrabromid*, $C_{12}H_8Br_6$, aus Acenaphthen u. Br in Chlf.; weiße Krystalle (aus Chlf. mit Lg.), F. 179—180°. Gibt bei ¼-stdg. Kochen mit konz., alkoh. KOH *Tetrabromacenaphthen*, $C_{12}H_6Br_4$, orange Krystalle (aus Lg.), F. 180—181°. — Zur Darst. von *5-Äthylacenaphthen*, $C_{14}H_{14}$ = I., erwärmt man 30 g Acenaphthen mit 30 g C_2H_5Br und 25 g $AlCl_3$ in 250 ccm CS_2 u. zers. nach 4—6 Stdn. mit W. und verd. HCl; Ausbeute 10 g Öl, $Kp._{20}$ 166°, Kp. ca. 310°, erstarrt in Kältemischung. Pikrat, $C_{14}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$, rote Krystalle

(aus CH_3OH), F. 95—96°. Oxydation des 5-Äthylacenaphthens nach Graebe liefert nur wenig und unreines Chinon. — *4-Äthylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{14}H_{10}O_3$ = II., aus 5-Äthylacenaphthen in Eg. mit $Na_2Cr_2O_7$ bei 80—100°, schließlich 140°; die zunächst entstehende freie Säure liefert bei 120° das Anhydrid, F. 180°. — *Naphthalin-1,4,8-tricarbonsäureanhydrid*, $C_{12}H_6O_5$ = III., aus II. in sd. NaOH mit $KMnO_4$; F. 248° (aus Eg.). — 5-Äthylacenaphthen liefert mit Br bei 170° ein im Vakuum über 170° destillierendes gelbes Öl, das sich mit alkoh. KOH bei 100° nicht verändert. — Dest. von 5-Äthylacenaphthen mit Zinkstaub ergibt Acenaphthylen. — *5-[Chloracetyl]acenaphthen*, $C_{14}H_{11}OCl$ = IV., aus 25 g Acenaphthen und 30 g Chloracetylchlorid mit 30 g $AlCl_3$ in 250 ccm sd. CS_2; F. 104° (aus CH_3OH).



Nitro-5-acetylacenaphthen, $C_{14}H_{11}O_3N$, aus Acetylacenaphthen mit HNO_3 (D. 1,39) in Eg.; Krystalle (aus Eg.), F. 204°. — *Pyridino-4,5-acenaphthen*, $C_{15}H_{11}N$ = V., aus 6 g 5-Aminoacenaphthen, 18 g wasserfreiem Glycerin, 9,5 g Arsensäure u. 10 g konz. H_2SO_4 bei 140° (3 Stdn.); Krystalle (aus Lg.), F. 60—61°. — *5-Nitroacenaphthenchinon-1,2*, $C_{12}H_5O_4N$ = VI., aus Acenaphthenchinon mit HNO_3 (D. 1,51) in konz. H_2SO_4; gelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol), F. 199°. Gibt bei kurzem Erhitzen mit entsprechenden Mengen Phenylhydrazin in Eg. das *Monophenylhydrazon*, $C_{18}H_{11}O_3N_3$, dunkelrotbraune Nadeln, F. 186°, bezw. das dunkler gefärbte *Bisphenylhydrazon*, $C_{24}H_{17}O_2N_5$, F. 148°. — *4-Nitronaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{12}H_5O_5N$, aus VI. mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. bei ca. 80°; F. 220°. — Zur Darst. von *4-(5?)-Nitronaphthalaldehydsäure*, $C_{12}H_7O_5N$ = VII., übergießt man VI. mit 50 bis 60° w., 30%ig. KOH; Krystalle (aus A.), F. 245—247°. — *5,6-Dinitroacenaphthenchinon-1,2*, $C_{12}H_4O_6N_2$ = VIII., aus VI. in konz. H_2SO_4 mit HNO_3 (D. 1,51); F. oberhalb 300° unter langsamer Zers. (aus Eg.). — *4,5-Dinitronaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{12}H_4O_7N_2$ = IX., aus VIII. oder aus Dinitroacenaphthen (F. 205°) mit $Na_2Cr_2O_7$ in sd. Eg.; F. unscharf 310°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 289—98. 14/2. 1920. [31/12. 1919.] Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) Höhn.

Paul Nylén, *Synthese des 3,10-Dichlorphenanthrens.* (Vgl. Sandqvist, Liebigs Ann. **417**. 1. 17; C. **1919**. I. 234; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 168; folg. Ref.) Aus o-Nitrobenzaldehyd u. p-Chlorphenylessigsäure wurde nach Pschorr 3-Chlorphenanthren-10-carbonsäure dargestellt, deren Carboxyl nach Curtius gegen die Aminogruppe ausgetauscht wurde; durch Ersatz der letzteren durch Chlor nach Sandmeyer wurde sodann das 3,10-Dichlorphenanthren erhalten, das sich als identisch mit dem *II-10,3- oder 6-Dichlorphenanthren* von Sandqvist und Hagelin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1515; C. **1918**. II. 1033) erwies.

α-p-Chlorphenyl-o-nitrozimtsäure, $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CO_2H$. Aus o-Nitrobenzaldehyd, p-chlorphenylessigsaurem K und Essigsäureanhydrid auf dem Wasser-

bade unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes; man saugt von dem ausgeschiedenen sauren K-Acetat ab u. zerstört das Essigsäureanhydrid durch Erhitzen mit W. Gelbliche Würfel aus Eg. F. 190,2—190,7° (korr.) L. in A., Ä., Eg., Bzl., Chlf., Aceton, unl. in W. und Lg. NH_4-Salz. Stark gelbe Nadeln, wl. in k. W., l. in h. W. Ba-Salz. Gelbe Würfel, l. in A. u. h. W. Ca-Salz. Prismen, wl. in A. — *allo-α-p-Chlorphenyl-o-nitrozimtsäure* findet sich in den Mutterlaugen der oben beschriebenen Zimtsäure. Rechteckige Prismen mit 1 Mol. Essigsäure vom F. 104—125° aus Eg., F. 148,5—150° (korr.) aus verd. A. Wird durch Jod nicht umgewandelt. Bei der Einw. des Sonnenlichts auf die Benzollsg. der Säure sinkt der F. auf 120—130°. Liefert mit 1 Mol. Anilin in Bzl. ein Anilinsalz. Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 124°. Die gewöhnliche Säure vom F. 190° gab kein Anilinsalz. NH_4-Salz, ll. in k. Wasser. — *α-p-Chlorphenyl-o-aminozimtsäure*, $C_{15}H_{12}O_2NCl$. Aus der Nitrosäure durch $FeSO_4$ und NH_3 auf dem Wasserbade. Hellgelbe Flocken, die nach kurzer Zeit in eine farblose Modifikation übergehen. F. 224°. L. in A. und Aceton mit gelber Farbe; auf Zusatz von W. fällt aus A. die farblose, aus Aceton die gelbe Modifikation aus. Wl. in Ä., Bzl., Chlf. Hydrochlorid u. Sulfat, weiße Nadeln aus h. W. NH_4-Salz, gelbliche, an der Luft verwitternde Prismen; Ca-Salz, gelbe Nadeln; Ba-Salz, gelbe Prismen; die drei Salze sind in A. und h. W. lösl. Die Säure liefert beim Kochen mit 10 Teilen Acetanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 *β-p-Chlorphenylcarbostyril*, $C_{15}H_{10}ONCl$. Nadeln aus Eg. F. 258,5—259,5° (korr.). L. in A. und Bzl., wl. in Ä., unl. in verd. NH_3. *α-p-Chlorphenyl-o-diazozimtsäure*, $C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$. Durch Eintragen der vermischten Lsgg. des Na-Salzes der Aminosäure und etwas mehr als der berechneten Menge $NaNO_2$ in eiskalte verd. H_2SO_4. Gelbliche, bei Zimmertemp. beständige Flocken, verpufft bei 101°. Verwandelt sich beim Lösen in A., Eg. oder NaOH in Chlorphenanthrencarbonsäure. — *3-Chlorphenanthren-10-carbonsäure*, $C_{15}H_9O_2Cl$. Durch Erwärmen der Diazolsg. aus dem Wasserbade oder besser durch Schütteln mit Cu-Pulver. Nadeln aus Eg. F. 301,5—302,5° (korr.). L. in Eg., A., Bzl., Aceton, schwerer in Ä., unl. in Lg. und W. Ca-Salz, in W. wl. Würfel; Ba-Salz, in A. l. Nadeln. Die Säure dest. unter gewöhnlichem Druck unzers.; bei der Dest. unter 16 mm wurde *3-Chlorphenanthren* vom F. 80—81° in geringer Menge erhalten. Die Oxydation der Säure mit CrO_3 in Eg. lieferte *3-Chlorphenanthrenchinon* vom F. 264,5—265° (korr.). Hierdurch ist bewiesen, daß in der *Phenanthren-3-sulfosäure* von Werner (Liebigs Ann. **321**. 248. **322**. 135; C. **1902**. II. 56. 281) und Sandqvist (Liebigs Ann. **369**. 104; C. **1909**. II. 1808) die Sulfogruppe wirklich in 3-Stellung steht. — *3-Chlorphenanthren-10-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{13}O_2Cl$. Aus der Säure durch A. und H_2SO_4 oder besser aus dem Na-Salz durch Kochen mit überschüssigem Diäthylsulfat. Lange Nadeln. F. 94,5—95°. Ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *3-Chlorphenanthren-10-carbonsäurehydrazid*, $C_{14}H_8Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Durch Kochen des Esters in wenig A. mit 5 Mol. Hydrazinhydrat. F. ca. 270°. Swl. in A., Bzl. u. W., unl. in Ä., wl. in Säuren außer Eg., mit dem wahrscheinlich das essigsaure Salz entsteht. Die alkoh. Lsg. reduziert w. ammoniakalische Ag-Lsg. — *3-Chlorphenanthren-10-carbonsäurebenzalhydrazid*, $C_{22}H_{15}ON_2Cl$. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in A. Prismatische Nadeln. F. 248—249° (korr.). L. in A. u. Bzl., unl. in Ä. — *3-Chlorphenanthren-10-carbonsäure-i-propylidenhydrazid*, $C_{14}H_8Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. Beim Kochen des Hydrazids mit Aceton. Nadeln. F. 243 bis 245° (korr.) L. in w. A., Bzl. u. Aceton, unl. in Ä. Spaltet sich beim Kochen mit W. oder A. in die Komponenten. — *3-Chlorphenanthren-10-carbonsäureazid*, $C_{14}H_8Cl \cdot CO \cdot N_3$. Durch Überleiten von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und HNO_3) über das Hydrazid, das mit W. und Eg. zu einem dicken Brei verrieben worden ist. F. ca. 96° unter darauffolgender Zers. — *[3-Chlor-10-phenanthryl]-urethan*, $C_{14}H_8Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Durch Kochen des Azids mit überschüssigem absol. A

Haarfeine Nadeln aus A. Sintert bei 190°, schm. bei 193° (197,5° korr.). L. in A., Ä. u. Bzl. — *3-Chlor-10-aminophenanthren*, $C_{14}H_{10}NCl$. Durch Kochen des Urethans, das durch konz. HCl u. durch 50%ig. H_2SO_4 nicht gespalten wird, mit alkoh. KOH. Gelbliche Prismen u. Nadeln aus A. F. 141,2—142,2° (korr.). Ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W. und Lg. Hydrochlorid. Weiße Flocken. F. ca. 230°. Swl. in W. u. A. — *3-Chlor-10-monobenzoylaminophenanthren*, $C_{21}H_{14}ONCl$. Durch Schütteln der äth. Lsg. des Aminoderivats mit Benzoylchlorid und NaOH. Nadeln aus A. u. Bzl. F. 257,5° (korr.). Wl. in Ä. — *3,10-Dichlorphenanthren*. Man trägt in die mit dem gleichen Volumen 2-n. H_2SO_4 versetzte Lsg. von 3-Chlor-10-aminophenanthren in Eg. die berechnete Menge $NaNO_2$-Lsg. ein u. zers. die Diazoverb. mit Cu_2Cl_2 und HCl. Nadeln aus A. F. 117—117,5° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 158—167. 14/2. 1920. [2/12. 1919.] Upsala, Mediz.-chem. Inst. der Univ.) Richter.

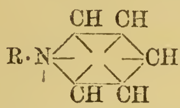
Håkan Sandqvist, *Über die Konstitution zweier Reihen von zweifach substituierten Phenanthrenderivaten und über 3,9-Dibromphenanthren.* Bei dem Vers., die I-10-Bromphenanthren-3 oder -6-sulfosäure in die entsprechende Carbonsulfosäure umzuwandeln, bestätigte sich der „aliphatische Charakter" der Phenanthrenbrücke nicht. Durch Behandeln des K-Salzes oder des Äthylesters mit KCN, AgCN oder $Hg(CN)_2$ gelang es nicht, Br gegen CN auszutauschen. Beim Erhitzen des K-Salzes mit KCN in alkoh. Lsg. auf 180—185° wurde *Phenanthren-3-sulfosäure* erhalten. Der Äthylester gab weder in Ä., noch in Toluol eine Grignardsche Magnesiumverb. Auch durch Chlorameisensäureester und Na konnte Br nicht durch Carboxyl verdrängt werden. Verss., das Brückenbromatom des 3,9-Dibromphenanthrens mit Ag_2O und W. oder NaOH durch OH oder mit Silberacetat durch Acetoxyl zu ersetzen, scheiterten. Da nach den Verss. von Nylén (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 158; vorst. Ref.) das synthetische 3,10-Dichlorphenanthren identisch ist mit dem II-10,3 oder 6-Dichlorphenanthren von Sandqvist und Hagelin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1515; C. **1918**. II. 1033), sind alle der I-Reihe angehörenden Phenanthrenderivate 10,6 = 9,3-Derivate, alle der II-Reihe angehörenden 10,3 = 9,6-Derivate. Die betreffenden Derivate sind: *I-* und *II-10,3* oder *6-Dichlorphenanthren*, *I-* und *II-10-Chlorphenanthren-3* oder *-6-sulfosäure* nebst Salzen und verschiedenen Derivaten (Sandqvist, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 2; C. **1918**. II. 1031; Liebigs Ann. **417**. 17; C. **1919** I. 234; Sandqvist u. Hagelin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1524; C. **1918**. II. 1033), *I-* und *II-10-Bromphenanthren-3* oder *-6-sulfosäure* (Sandqvist, Liebigs Ann. **398**. 125; **417**. 11; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5**. Nr. 5; **6**. Nr. 13; C. **1913**. II. 438. **1918**. II. 1030. **1919**. I. 234) nebst Salzen und verschiedenen Derivaten, *I-10,3-* oder *6-Phenanthrendisulfosäure* nebst Salzen und Chlorid (Sandqvist, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 774; C. **1917**. II. 227) und *Monobromdiphenanthryl I,I'-disulfosäure* nebst ihrem Dimethylester (Sandqvist, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 4; C. **1918**. II. 1032).

10-Bromphenanthren-6-sulfobromid, $C_{14}H_8O_2Br_2S$. Aus 10-bromphenanthren-6-sulfosaurem K und PBr_5. Gelbe Prismen aus Bzl., F. 202—203° unter geringer Zers. Liefert mit PBr_5 in der Wärme *3,9-Dibromphenanthren*, $C_{14}H_{18}Br_2$. Hellgelbe Nadeln und Prismen aus A.-Bzl. F. 143—143,5°. Ll. in Bzl., l. in Ä., swl. in A. und Eg. Wahrscheinlich identisch mit dem 3,9- oder 10-Dibromphenanthren von Schmidt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3571. 3577; C. **1904**. II. 1403). Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht in $NaHSO_3$-Lsg. fast unl. *3-Bromphenanthrenchinon*. (Ber. Chem. Dtsch. Ges. **53**. 168—71. 14/2. 1920. [2/12. 1919.] Upsala, Univ.-Lab.) Richter.

Bruno Emmert, *Ein Radikal mit vierwertigem Stickstoff.* Die B. von Dialkyltetrahydrodipyridylen (I.) bei der Elektrolyse von Alkylpyridiniumsalzen suchte der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1997; C. **1909**. II. 222) durch Annahme eines

Überganges der an der Kathode zunächst gebildeten Radikale der Formel II. in Radikale der Formel III. zu erklären. Die bei der Elektrolyse und bei der Einw. von Natriumamalgam auf Alkylpyridiniumhalogenide (vgl. A. W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1503) beobachteten Blaufärbungen treten nun auch unter anderen Bedingungen auf. Die zunächst gelbbraune Auflösung von *Dimethyl-* oder *Diäthyl-[tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl]* in A. nimmt langsam bei Zimmertemp., schneller beim Erwärmen eine tiefblaue Färbung an, die durch Schütteln der Lsg. mit Luft vorübergehend zum Verschwinden gebracht werden kann und bis zur völligen Oxydation der Substanz immer von neuem auftritt. Ursache der Blaufärbung sind offenbar Radikale der Formel II. oder III., die durch Dissoziation der Dialkyltetrahydrodipyridyle gebildet und beim Schütteln der Lsg. mit Luft oxydiert werden, worauf erneute Dissoziation bis zu einem Gleichgewichtszustand eintritt. Bei der Oxydation der Methylverb. wurde auf 1 Mol. Substanz 1 Mol. Sauerstoff unter B. von *N-Methylpyridiniumhydroxyd* verbraucht; eine Substanz mit Superoxydeigenschaften war nicht nachzuweisen. Beim *Dibenzyltetrahydrodipyridyl* tritt in alkoh.

I. $R\cdot N<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>N\cdot R$

II. 

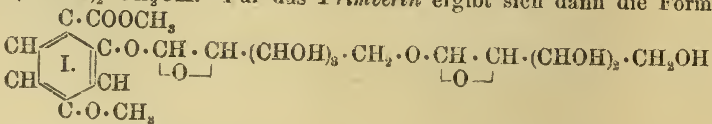
III. $R\cdot N<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>\underset{|}{C}H$

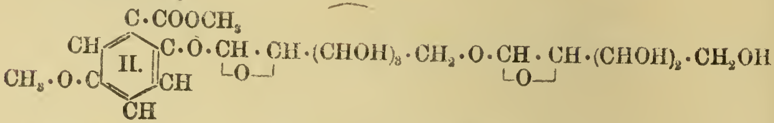
Lsg. die Rk. erst beim Erwärmen ein. Durch Zusatz von etwas W. zum A. wird die Rk. in allen Fällen beschleunigt. Dagegen wurde in Ä. durchgängig nur Gelbfärbung beobachtet, so daß die Dissoziation entweder hier viel geringer ist oder in der äth. Lsg. etwa vorwiegend Radikale der Formel III., in A. hingegen vorwiegend solche der Formel II. anzunehmen wären. In der Mitte zwischen A. u. Ä. stehen die Lsgg. in Chlf., deren anfänglich gelbe Farbe allmählich beim Stehen unter Luftabschluß, besonders beim Erwärmen in Hellgrün bis Blaugrün übergeht. Die Konz. der die Blaufärbung bedingenden Radikale in Chlf. steht demnach in der Mitte zwischen den Konzz. in A. und Ä. Daß die blauen alkoh. Lsgg. wirklich Radikale der Formel II. enthalten, ergibt sich ferner daraus, daß sie nach der Gleichung: $2R\cdot NC_5H_5 + J_2 = 2J\cdot(R)NC_5H_5$ unter Entfärbung u. B. von N-Alkylpyridiniumjodid Jod aufnehmen, während die gelben, äth. Lsgg. bei gleicher Behandlung überwiegend ein gelbes, amorphes, in W. unl. Prod. liefern, das auf einen Pyridinkern etwa 1 Atom Jod enthält; in den hellgrünen Chlf.-Lsgg. entstehen durch Jod Gemische der beiden Prodd. Wie beim Triphenylmethyl nimmt auch bei den blauen Lsgg. der Dialkyltetrahydrodipyridyle Dissoziation und damit Färbung der Lsgg. mit fallender Temp. ab. Die Lsgg. des Methyl- u. des Benzylderivats in 96%ig. A. färben sich bei —80° violettrot, bezw. braun u. werden beim Erwärmen wieder tiefblau. Die Lockerung der Bindung zwischen den γ-Kohlenstoffatomen der Dialkyltetrahydrodipyridyle kann man durch die Annahme erklären, daß die zahlreichen doppelten Bindungen den größten Teil der Valenzkraft der γ-Kohlenstoffatome für sich beanspruchen: es besteht im Dialkyltetrahydrodipyridyl die Neigung, unter Sprengung der γ-Bindung in den aromatischen Zustand überzugehen. Durch diesen Fall von Radikalbildung ist abermals die Ansicht widerlegt, daß die Phenylgruppe durch ihre Raumerfüllung im Triphenylmethyl die Bindung zwischen den Zentralkohlenstoffatomen lockert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 370—77. 14/2. [22/1.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) Richter.

A. Goris und **Ch. Vischniac**, *Eigenschaften und Zusammensetzung der Primverose.* Die *Primverose* (vgl. Goris, Mascré und Vischniac, Bull. Sciences Pharmacol. **19**. 577; C. **1913**. I. 310) entsteht außer durch Spaltung des Primverins auch durch Spaltung des *Primulaverins* mittels Primverase. Durch 5-stdg. Erhitzen

mit 2%ig. H_2SO_4 wird sie vollständig in *Glucose* u. *Xylose* gespalten, die sich als Osazone trennen lassen. Die Primverose ist die erste bekannte, aus Glucose und Xylose zusammengesetzte Biose. Durch Bierhefe wird ihre Lsg. erst nach der hydrolytischen Spaltung teilweise vergoren, wobei die Xylose unangegriffen bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 871—73. [10/11.* 1919.].) Kempe.

A. Goris und **Ch. Vischniac**, *Konstitution der Primverose, des Primverins und des Primulaverins.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 871; vorst. Ref.) Bei vorsichtiger *Oxydation der Primverose* in neutraler Lsg. nach dem von Bertrand und Weisweiler für die Vicianose benutzten Verf. erhält man ein Calciumprimverobionat, das bei 4-stdg. Hydrolyse mit 3%ig. H_2SO_4 im Wasserbad Gluconsäure und Xylose liefert. Die freie Aldehydgruppe der Primverose gehört also zum Glucoserest. Demnach ist die Formel der Primverose: $CHO\cdot(CHOH)_4\cdot CH_2\cdot O\cdot \overbrace{CH\cdot CH}^{O}\cdot(CHOH)_2\cdot CH_2OH$. Für das *Primverin* ergibt sich dann die Formel I, für





das *Primulaverin* die Formel II. Das Primulaverin konnte bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 975—77. [24/11.* 1919.].) Kempe.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Georges Tanret, *Über den Honigtau der Pappel.* Durch Waschen der Blätter von Populus nigra mit W. gewonnener Honigtau enthält *Melezitose*, *Lävulose* und *Glucose*. 6 kg vom Honigtau befallene Blätter lieferten einen Sirup mit 55 g Trockensubstanz, aus dem 22 g krystallisierte Melezitose gewonnen würden. Der Honigtau scheint weniger ein Exsudat der Blätter, als ein Exkret der Blattläuse zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 873—74. [10/11.* 1919.].) Kempe.

Marc Bridel, *Über das gleichzeitige Vorkommen von Gentianose und Rohrzucker in Gentianaarten.* In der frischen Wurzel verschiedener Gentianaarten, und zwar *Gentiana lutea L.*; *G. asclepiadea L.*; *G. punctata L.*; *G. purpurea L.* konnten Gentianose und Rohrzucker nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß unter dem Einfluß eines Ferments, das Vf. als „Gentiabiase" bezeichnet, die Gentianose hydrolytisch in Rohrzucker und Traubenzucker gespalten werden kann. Dasselbe Ferment bewirkt auch die Synthese der Gentianose aus Rohrzucker und Traubenzucker. Die Wurzel von *Gentiana lutea* zeigt vom September bis November eine Verminderung der Menge an Gentianose, während der Rohrzuckergehalt steigt, was durch Hydrolyse der Gentianose zu Rohrzucker und Traubenzucker erklärt wird. (C. r. soc. de biologie **83**. 24—25. 17/1.) Joachimoglu.

C. E. Corfield und **E. Caird**, *Das Fett aus den Samen von Momordica.* Im Gegensatz zu den früheren Untersuchern, Greenish und Baines, die das Öl aus *Momordica cochinchinensis* (Spreng.) durch Extraktion mit PAe. gewannen, erhielten die Vff. das Öl aus den geschälten, grob gepulverten Samen durch Auspressen bei 40°. Es stellt ein grünbraunes Fett von unangenehmem Geruch dar; die grüne Färbung rührt von Spuren Chlorophyll her. Es weist folgende Konstanten auf:

VZ. 185,2; SZ. 1,9; Jodzahl 23,4; Refraktion (40°) 1,496; EZ. 183,3; F. 28—32°; Unverseifbares nur Spuren. Die Verseifung ergibt als A. Glycerin, ferner ein gelbbraunes Fettsäuregemisch mit folgenden Konstanten; F. 46—51°; E. 44—42°; SZ. 188,3; Jodzahl ca. 40. — Das Fett besteht also aus Glycerinestern meist gesättigter Fettsäuren. Es wurde der Einw. von Licht und Luft, von Luft im Dunkeln, von Licht in Stickstoff unterworfen; es ergab sich, daß das dabei eintretende Festwerden des Öles durch eine Oxydation bewirkt wird, die durch Licht außerordentlich beschleunigt wird. Dem Festwerden parallel geht eine Zunahme der Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Einw. von Luft und Licht bei 100° ergab ein von dem bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen verschiedenes Prod. Allmähliches Erwärmen auf 240° lieferte ein in dünnen Schichten zu einem Häutchen erstarrendes Öl in der Art eines Firnisses. — Da das Fett nach Erhitzen sich wie ein halbtrocknendes Öl verhält, wäre es in Verb. mit trocknenden Ölen bei der Herst. von Farben und Firnissen zu verwenden. (Pharmaceutical Journ. **104**. 43—44. 17/1. London.) Bachstez.

E. Pantanelli, *Über die Verwertung des Johnson-Grases* (*Sorghum halepense*). Vf. weist darauf hin, daß das als Unkraut weitverbreitete Johnson-Gras landwirtschaftlich und industriell verwertet werden kann. Es liefert auf trockenem und unfruchtbarem Boden ca. 75 q Gras oder 27 q Heu pro ha von nahezu ebenso guter Qualität, wie die eines Kraftfutters. Noch wertvoller ist die Ernte an Rhizomen, welche 200 q pro ha beträgt. Die Rhizome enthalten bis zu 27% Stärke, Zucker (meist Rohrzucker) bis 13%, wenig Cellulose. Sie können als Futter verwendet werden oder zur Darst. von Stärkemehl (25%) und eines zuckerhaltigen Sirups für menschliche Nährzwecke oder zur Alkoholbereitung, wobei eine Ausbeute von 18—21 Vol.-Proz. A. erhalten wird. (Staz. sperim. agrar. ital. **52**. 405 bis 415. 1919.) Guggenheim.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Fodor, *Forschungen über Fermentwirkung.* VI. Mitteilung. *Experimentelle und theoretische Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkung.* (V. Mitteilung vgl. Abderhalden u. Fodor, Fermentforschung **2**. 225; C. **1919**. I. 96.) Es wird zunächst die Abscheidung eines aktiven Kolloidgemisches aus Hefesaft beschrieben, die durch Zusatz von dem doppelten Volumen absol. A. erfolgt; der Nd. (*R*), nach 12 Stdn. langem Stehen abgetrennt u. mit A. erschöpfend gewaschen, löst sich in W. selbst bei längerem Erwärmen auf 37° nicht völlig auf, sondern hinterläßt einen Rückstand (*r*), der mit verd. NaOH eine klare, goldgelbe, durch Säure wieder fällbare Lsg. gibt. Während *R* die Kolloide des Hefesaftes, Nucleoproteide und Hefegummi, enthält, ist das wss.-alkoh. Filtrat ganz frei davon und fermentativ völlig unwirksam. Der wss. Auszug von *R* zeigt starke Hitzekoagulation und liefert bei vorsichtigem Ansäuern eine schneeweiße Ausflockung. Er spaltet Glycyl-l-leucin, doch ist die Aktivität recht klein im Verhältnis zu derjenigen des ursprünglichen Hefesaftes. Die Lsg. enthält ferner die Ionen von Mg und Phosphorsäure, liefert bei Alkalisieren mit verd. NaOH den krystallinischen Nd. von *Magnesiumnatriumphosphat*, den man, gemengt mit etwas *Magnesiumammoniumphosphat*, auch beim Alkalisieren der ursprünglichen Säfte erhält. Der Rückstand *r* besteht lediglich aus denaturiertem Eiweiß. Beim Sauerwerden der in Alkali erhaltenen Lsg. fällt er unter Einw. des gebildeten NaCl aus. Dieses Prod. ist nach dem N-Gehalt verschieden von demjenigen, das aus dem wss. Auszuge von *R* durch Säure abgeschieden wird (Säurekoagulum), obwohl beide als Nucleoproteide angesprochen werden müssen.

Bewirkt man die Fällung des Hefesaftes mit A. erst, nachdem durch Alkali die Phosphate gefällt und entfernt wurden, so erhält man eine Fällung R_1, die

ebenfalls bei Behandlung mit W. einen Rückstand r_1 läßt. Das wss. Filtrat schwach alkal., koaguliert in der Hitze selbst nach Neutralisation nicht in nennenswertem Grade, gibt auch bei vorsichtigstem Ansäuern mit HCl höchstens eine Opalescenz u. ist gegen Glycyl-l-leucin vollständig inaktiv, auch nach Zusatz einer Lsg. des Magnesiumphosphats, von dem eine Begünstigung der Fermentwrkg. in mehreren Fällen festgestellt wurde. Das Prod. r_1 hat gleichen N-Gehalt wie r und zeigt gleiches Verhalten. Beide vermögen im trockenen Zustande nicht als Säure oder Base im Sinne der Ionenlehre zu reagieren, erlangen vielmehr diese Eigenschaft erst mit der Hydratation und Oberflächenvergrößerung, die langsam unter Einw. von Säure oder Alkali erfolgt. Wird zu ihrer Umfällung stärkere Lauge benutzt, so tritt zugleich Abspaltung von H_3PO_4 ein, so daß die Substanz P-frei werden kann; damit geht auch eine Veränderung des Gehaltes an N einher.

Im Anschluß an diese und die früheren Feststellungen wird das Zustandekommen fermentativer Wrkgg. auf kolloidchemischer Grundlage erörtert. Die Verb. des Ferments, eines negativ geladenen Kolloids, mit dem Substrat durch die Adsorption führt danach erst dazu, die für die Hydrolyse des Substrates notwendigen Elemente zu aktivieren, sie in den Ionenzustand überzuführen. Dies geschieht durch die partielle Aufhebung des Adsorptionspotentials der kolloiden Teilchen durch die entgegengesetzte Ladung des Substrates. Die optimale $H^{\cdot}$-Konz. ergibt sich aus den individuellen Eigenschaften des Fermentkolloids und des amphoteren Substrates und aus den daraus sich ergebenden Wechselbeziehungen beider. Sie wird (für Fermente, die in alkal. Lsg. wirken) um so mehr nach der alkal. Seite verschoben, je größer die Differenz in der Säurenatur des Kolloids einerseits und des Ampholyten andererseits ist. Die Einzelheiten dieser Erörterungen und die daraus gezogenen Folgerungen müssen im Original nachgelesen werden. (Fermentforschung **3**. 193—220. 19/2. 1920. [9/10. 1919.] Halle, Physiologisches Inst. der Univ.) Spiegel.

M. Molliard, *Wirkung der Säuren auf die Zusammensetzung der Asche von Sterigmatocystis nigra.* Die Verminderung des Aschengehaltes im Mycel von Sterigmatocystis bei Züchtung in saurer Nährlsg. (vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 754; C. **1919**. III. 543) erstreckt sich besonders auf den Gehalt der Asche an S, K und noch mehr auf denjenigen an Mg. Auf die Beziehungen dieser Ergebnisse zu den Beobachtungen von Girard (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 94; C. **1919**. III. 649) wird kurz verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 990—93. 24/11. 1919.) Spiegel.

Karl Gerhardt, *Die Exkretion und ihre Bedeutung im Leben der Pflanze.* Wie die Unterss. von Stahl (Flora **1919**. Heft 1) ergeben haben, wird der *oxalsaure Kalk in pflanzlichen Geweben* regulatorisch gebildet zur Beseitigung des im Stoffwechsel überschüssigen u. hinderlichen Calciums. Ebenso ist die Erscheinung der *Guttation* damit zu erklären, daß sich die Pflanze mit dem Guttationswasser im Überschuß aufgenommener Salze entledigt. (Naturwissenschaften **8**. 41—43. 16/1. Jena.) Jung.

Elsie Vougt, *Beiträge zur Kenntnis einer Mycodermahefe.* Vf. hat einen typischen Repräsentanten der Gruppe Mycoderma in biochemischer Hinsicht mit den gewöhnlichen Kulturhefen verglichen und frühere Beobachtungen durch quantitative Angaben erweitert. Das Mycoderma wurde aus einer Kahmhefe isoliert, die auf Bierwürze in Kulturkolben für gewöhnliche Hefe auftrat; es wurde durch Verdünnung in Würzegelatine reingezüchtet. Zur Herst. größerer Mengen wurde die Hefe in ungehopfter Bierwürze von 13—14° Balling gezüchtet. Die nach Sörensens elektrometrischer Methode (Biochem. Ztschr. **21**. 131; C. **1909**. II. 1577) bestimmte Acidität war vor der Sterilisierung $P_H = 5{,}6$—$5{,}7$ und nach derselben $P_H = 5{,}4$—$5{,}5$. Nachdem im Verlauf von etwa 8 Tagen ungefähr 2 g Mycoderma-

hefe (Trockengewicht) auf 1 l Würze herangewachsen waren, war die Acidität auf $P_H = 4{,}5$ gesunken. Zur Best. des Aciditätsoptimums des Zuwachses wurde eine künstliche Nährsalzlsg. folgender Zus. verwendet: Glucose 2 g, Asparagin 0,3 g, KH_2PO_4 5 g, $MgSO_4$ 0,2 g gel. in dest. W. zu 100,0 g. Die Zuwachsgeschwindigkeit war in dieser Lsg. bei gleicher Acidität etwa dieselbe wie in Würze. Das Aciditätsoptimum des Zuwachses liegt bei $P_H = 2{,}0$—$2{,}3$. Die Mycodermahefe ist demnach als besonders acidophil charakterisiert (vgl. EULER u. SVANBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. **105**. 187; C. **1919**. III. 684). Das Mycoderma enthält keine Saccharase. Glucose wird n. vergoren, im Mittel werden 90% des vergorenen Zuckers als A. und CO_2 in äquivalenten Mengen wiedergefunden. Das Aciditätsoptimum der Gärung liegt bei $P_H = 3$—$4{,}5$. Mannose wird regelmäßig und ziemlieh rasch, Maltose langsam, aber mit zunehmender Geschwindigkeit vergoren. Galaktose wird weder vergoren, noch assimiliert. Milchsäure wird unter CO_2-Entw. langsam zersetzt, wobei jedoch kein A. gebildet wird. Die Katalasewrkg. des Mycoderma ist von etwa derselben Größe wie die der Kulturhefen; sie konnte nicht durch Toluol, wohl aber durch vorhergehende Erhitzung der Hefe beschleunigt werden; ihr Aciditätsoptimum liegt höher als bei 7,8°. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 133—54. November [1/6.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) RAMMSTEDT.

Hans Euler, *Aktivierung der lebenden Hefe durch Hefenextrakt und durch Salze organischer Säuren. I. Aktivierung lebender Hefe durch Hefenextrakt, resp. Hefenextraktpräparate.* Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von EULER u. BERGGREN (Ztschr. f. Gärungsphysiologie **1**. 203) u. HARDEN u. YOUNG (Proc. Royal Soc. London: Serie B. **78**. 369. **80**. 299; C. **1908**. II. 1279. Biochem. Ztschr. **7**. 630; C. **1914**. I. 1362) hat Vf. durch neue Messungen nachgewiesen, daß die alkoholische Gärung durch frische Oberhefe stark beschleunigt wird durch Aktivatoren, vermutlich Co-Enzym, die im wss. Hefenextrakt enthalten sind, auch wenn keine oder nur eine ganz unwesentliche Vermehrung der Zellenzahl in der gärenden Lsg. eintritt. Die Aktivierung von Trockenhefe durch Co-Enzym ist von der Acidität der Lsg. im Gebiet $P_H = 3$—7 wenig abhängig. — *II. Aktivierung lebender Hefe durch Salze organischer Säuren.* Im Gegensatz zu HARDEN u. YOUNG konnte Vf. nachweisen, daß in keinem Falle durch Zusatz von Alkaliformiat eine über die Versuchsfehler der Zellenzählung hinausgehende Zellenvermehrung eingetreten war. Dagegen wurde nachgewiesen, daß die alkoholische Gärung infolge frischer Oberhefe durch Ammonium- u. Alkaliformiate stark beschleunigt wird. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 155—64. November [12/6.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.) RAMMSTEDT.

Hans v. Euler und **Olof Svanberg**, *Versuche über die Rückbildung der Saccharase in vorbehandelter Hefe.* Vff. haben untersucht, in welcher Zeit eine Rückbildung des durch eine Vorbehandlung erworbenen Enzymgehaltes erfolgt. Die Verss. haben bis jetzt noch zu keinem endgültigen Resultat geführt. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 165—72. November [27/5.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.) RAMMSTEDT.

Sture Lövgren, *Änderung der Inversionsfähigkeit einer Oberhefe durch Vorbehandlung.* Die Verss. sollten feststellen, ob u. welcher Einfluß den anorganischen Bestandteilen für die Saccharasebildung zukomme, und welche Unterschiede in der Beeinflußbarkeit zwischen Unterhefen, an denen bisher von EULER und seinen Mitarbeitern die Verss. meist ausgeführt wurden, und Oberhefe (vgl. EULER u. MOBERG, Sv. Vet. Akad. Arkiv for Kemi **7**. Nr. 12) bestehen. Zur Vorbehandlung der Hefe wurden neben Zucker, Ammoniumacetat, $MgCl_2$, bezw. $MgSO_4$, $CaCl_2$, KCl, NaCl, KH_2PO_4, Hefenwasser, A., Aceton, Harnstoff, teils einzeln, teils in Kombinationen benutzt. Die Ergebnisse werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt: 1. Die untersuchten Neutralsalze scheinen keinen eigentlichen Einfluß auf die Va-

riation der Inversionsfähigkeit der angewandten Oberheferasse zu haben, weder in geringen Mengen bei Zimmertemp., noch in größeren Mengen bei Zimmertemp. oder bei höherer Temp. — 2. Aus einigen Versuchsreihen geht hervor, daß man durch angemessene Vorbehandlung die Inversionsfähigkeit der Oberhefe deutlich steigern kann. Zusatz von N-Nahrung ist nicht notwendig, aber doch förderlich. In den ersten 24 Stdn. (während die Gärung andauert) wächst das Inversionsvermögen nur langsam, oder es sinkt sogar ein wenig. Nachdem die Gärung abgeschlossen ist, wächst das Inversionsvermögen zunächst allmählich, dann in rascherem Tempo gegen ein Maximum u. hält sich so längere Zeit auf derselben Höhe, um schließlich langsam wieder zu sinken. Je nach der Beschaffenheit der Ausgangshefe kann die Kurve mehr oder minder flach verlaufen. — 3. Ein Versuch zeigt, daß Oberhefe für Anreicherungsverss. dieser Art viel weniger geeignet ist, als Unterhefe. — 4. Die Inversionskonstante der Ausgangshefe variierte von 20 bis 40 mit dem Mittelwert (aus 9 Bestst.) 28 für 1 g Hefe (30% Trockensubstanz) und 9,6 g Rohrzucker bei 16°, woraus sich die Konstante $3 \cdot 10^{-12}$ errechnet. — 5. Denkt man sich die Steigerung der Inversionsfähigkeit als Folge einer durch die Vorbehandlung erhöhten Lebenstätigkeit überhaupt, so muß man die N-Nahrung als unbedingt notwendig annehmen. Daß jedoch auch ohne N-Zufuhr eine erhebliche Steigerung eintreten kann, dürfte dann darauf beruhen, daß der notwendige N durch Autolyse entsteht. (Fermentforschung **3**. 221—40. 19/2. 1920. [15/6. 1919.] Stockholm, Biochem. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Felix v. Werdt und **Fritz Kopatschek**, *Über das Verhalten der Ruhrbacillen in eiweißfreien Nährböden.* In eiweißfreiem, mit Lackmus versetztem Nährboden wurden die zugesetzten Kohlenhydrate u. Mannit durch die verschiedensten Ruhrstämme selbst bei langdauerndem Aufenthalte nicht verändert, während Typhus, Paratyphus A u. B, Bact. enteritidis GÄRTNER u. Bact. coli diesen Nährboden in derselben typischen Weise veränderten, wie die Nutrosenährböden nach BARSIEKOW, nur bei Typhus manchmal in etwas längerer Zeit. Ganz frisch aus dem menschlichen Körper isolierte Stämme gingen auf dem eiweißfreien Nährboden nicht an, bedurften vielmehr erst mehrmaliger Umzüchtung auf gewöhnlichem Agar. Der betreffende Nährboden enthielt außer den Kohlenhydraten und dem Indicator NaCl, K_2HPO_4, Na_3PO_4 u. Asparaginsäure u. war mit Lsg. von Na_2CO_3 neutralisiert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 95—103. 11/2. Innsbruck, Pathol.-anatom. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

F. Weil, *Über Varianten des Stammes X_{19}.* Es wird über Unterss. berichtet, welche zu dem Ergebnis führten, daß die vom X_{19} abgespaltenen Varianten als serologisch neue Arten aufzufassen sind, die zum X_{19} in demselben Verhältnis stehen wie X_2. Hiernach kann dieser Stamm als eine Variante des X_{19} angesehen werden. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 61—62. 15/1. Prag. Hygien. Inst. d. deutschen Univ.) BORINSKI.

C. Gessard, *Über die pyocyaneusartigen Bacillen.* Im Verfolg der früheren Beobachtungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1066; C. **1919**. III. 498) gelang es Vf., durch lange dauernde Fortzüchtung in verschiedenen Nährböden in Berührung mit Luft unter Benutzung der durch den Lebensvorgang bedingten Abnutzung zwei Bacillentypen zu züchten, die in keinem Nährboden mehr Pyocyanin bilden, von denen einer aber in Bouillon noch grüne Fluorescenz zeigt. Dagegen zeigen sie noch die spezifische Rk. gegen die Antiprotease von LAUNOY (C. r. soc. de biologie **82**. 263; C. **1919**. III. 170). Dasselbe gilt von einem Stamme, der gleichfalls bei sonstiger Übereinstimmung mit Pyocyaneus kein Pyocyanin bildet, der von CAYREL überlassen wurde, ohne daß eine Abstammung wie bei den beiden obengenannten bekannt war. Vf. hält es nicht für richtig, Stämme, denen gerade die charakteristischste Eigenschaft des Pyocyaneus, die B. des wohlcharakterisierten

Farbstoffs, fehlt, dieser Art zuzurechnen, stellt dafür den Namen *Bac. pyocyanoides* auf. Als zugehörige Rassen werden weiterhin F (mit Fluorescenz in Bouillon) u. S (ohne solche) bezeichnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 298—300. 2/2.) Spiegel.

C. J. C. van Hoogenhuijze, *Zur Ätiologie der spanischen Grippe.* Es wird ein Bacillus beschrieben, der in 34 von 38 untersuchten Fällen aus dem Blute der Kranken, zuweilen auch aus Organen, Eiter usw. derselben, auf Nährboden gezüchtet werden konnte, der jeweilig unter Hinzufügnng von Blut des betreffenden Kranken hergestellt wurde. Er ist gekörnt, septiert, unter Umständen pestähnlich. Weiterzüchtung gelang, wenn zunächst auf Loefflersches Serum, dann auf Agar übergeimpft wurde. Dieser Bacillus wurde vom Serum Grippekranker agglutiniert, nicht von Serum gesunder Personen oder von Patienten mit anderen Krankheiten. Für die üblichen Laboratoriumstiere ist er nicht pathogen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 88—95. 11/2. Amsterdam, Städt. Gesundheitsamt.) Spiegel.

Molliard, *Einfluß der Reaktion des Nährbodens auf die Atmung von Sterigmatocystis nigra.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 351; C. **1919**. III. 57.) Dieselben Regelmäßigkeiten, bezgl. der B. von Oxalsäure, wie bei Anwendung von Na_2CO_3 zur Alkalisierung des Nährbodens, bestehen auch bei Verwendung von NaOH oder NH_3. Die Atmungsintensität ist am stärksten bei neutraler oder schwach alkal. Rk. und nimmt mit zunehmender Acidität oder Alkalinität ab. Der Atmungskoeffizient $CO_2 : O_2$ vermindert sich regelmäßig in umgekehrtem Verhältnis zur B. von Oxalsäure. Zieht man von dem absorbierten Volumen O_2 diejenige Menge ab, die sich in der Oxalsäure findet, wenn man ihre B. nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_{12}O_6 + 9\,O_2 = 6\,C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$$

annimmt, dann ist der so errechnete „eigentliche Respirationskoeffizient" in allen Fällen ungefähr gleich, jedenfalls mindestens 0,9. (C. r. soc. de biologie **83**. 50 bis 51. 24/1.*) Spiegel.

Hans Geilinger, *Mitteilung über einen eigenartigen bakteriologischen Befund bei einer bombierten Fleischkonserve.* Aus dem Inhalt einer verdorbenen Fleischkonserve wurde ein unbeweglicher, obligat anaerober Bacillus isoliert, der als *Buttersäurebacillus* anzusprechen ist. Eine Zeitlang legte er aerobes Verhalten an den Tag, wobei unter den Bacillen der oberflächlichen Auflagerung vereinzelte unbewegliche, spirochätenartige Gebilde von beträchtlichen Dimensionen gefunden wurden, wie sie in der Literatur als Geißelschöpfe beschrieben sind. Der Bacillus ließ sich aus dem Konserveninhalt auch nach Pasteurisieren gewinnen, doch waren Sporen u. Mk. nie nachzuweisen. Nach allem dürfte die denaturierte Form des dimorphen Buttersäurebacillus im Sinne von Grassberger u. Schattenfroh (Arch. f. Hyg. **48**. 18; C. **1903**. II. 842) vorliegen, die erst vor kurzem aus der beweglichen sporulierenden Form entwickelt und anscheinend noch nicht in dem neuen Zustande konsolidiert ist; für letzteres spricht eine nach kurzer Zeit eintretende Änderung des Bildes in der Agarstichkultur und das baldige Absterben des Organismus. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 152—60. 11/2. Lab. d. Schweizerischen Gesundheitsamts.) Spiegel.

4. Tierphysiologie.

Carl Lowartz, *Die Diastase im Magensaft von Potamobius astacus L.* Im Zusammenhang mit den Arbeiten Biedermanns über das menschliche Speichelferment (Fermentforschung **1**. 385. 374; C. **1916**. II. 406. Vgl. auch Schulz, Fermentforschung **3**. 72; C. **1920**. I. 9) wurde die Wirkungsweise des diastatischen Ferments im Magensaft des Flußkrebses eingehend untersucht. Eine Nachprüfung der Biedermannschen Verss. ließ übrigens für die vom Vf. benutzten Speichelsorten und die angewandten Konzz. von 1 : 50 bis 1 : 800 die Gesetzmäßigkeit, daß die Wrkg. der Speicheldiastase dem Verdünnungsgrade proportional verzögert werde,

nicht erkennen, ergab vielmehr deutlich zunehmende Verzögerung, die auf eine Schädigung des Ferments durch das zur Verdünnung angewandte W. zurückgeführt wird. — Die Menge des Magensaftes, die aus dem Magen des Flußkrebses mittels Magenpipette entnommen werden konnte, war im Sommer größer als im Winter (durchschnittlich 0,41, bezw. 0,28 ccm). Bei mehrmaliger Entnahme nimmt die Menge zunächst ab, stellt sich dann aber im wesentlichen auf ein bestimmtes Volumen ein. Die Farbe schwankt zwischen Dunkelbraun (bei im Sommer frisch importierten Krebsen) und Hellbraun (im Winter, nach häufiger Entnahme, nach längerem Fasten).

Die während der Digestionsverss. bei der Jodprobe auftretenden Farbenreihen sind verschieden, je nachdem man l. Stärke (KAHLBAUM) oder „Amylose“ nach BÜTSCHLI verwendet. Im ersten Falle treten die Joddextrinfarben Violett, Rötlich, Gelblich und deren Zwischenstufen in gewohnter Weise als reine Farbtöne in Erscheinung, im zweiten die folgenden, schwer zu definierenden Farben: Violett, Rötlich, Rötlich-schmutziggrau, Schmutziggraublau. Da beim Abbau derselben Amyloselsg. durch Speichel normal reine Farben entstanden, muß die Verschiedenheit auf einer spezifischen Wirkungsweise des Flußkrebsmagensaftes beruhen. Die Schnelligkeit des Stärkeabbaues zeigt beträchtliche Schwankungen, so daß nur Grenzwerte aufgestellt werden konnten, nach denen sich die Flußkrebsdiastase bzgl. ihrer diastatischen Kraft wie wenig aktiver menschlicher Speichel verhält. Amylose wird ca. 2,3-mal so rasch bis zur Erythrodextrinstufe abgebaut, wie l. Stärke.

Die Verzögerung des Stärkeabbaues durch Flußkrebsdiastase ist in starken Konzz. (1 : 10 bis 1 : 50) im wesentlichen proportional dem Verdünnungsgrade; in mittelstarken (1 : 100 bis 1 : 300) macht sich deutlich zunehmende Verzögerung bemerkbar, während in den stärksten vom Vf. benutzten Verdünnungen (1 : 400 und 1 : 500) die Proportionalität wieder herrscht. Die durch das W. bewirkte Schädigung des Ferments in den mittelstarken Konzz. kann durch Zusatz bestimmter Mengen NaCl zu den Digestionspräparaten bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen werden. Die B. von Dextrin bei der Verflüssigung der Stärke wird durch Zusatz von Maltose je nach deren Menge beschleunigt oder sehr stark verzögert; Zusatz geringer Mengen kann die durch Verdünnung mit destilliertem W. bedingte Schädigung in bestimmtem Grade aufheben.

Das Temp.-Optimum für die Wrkg. ist 43—46°, Überführung in Eiswasser verzögert die Wrkg. nur. Nach Erwärmung des verd. Magensaftes auf 75—95° zeigt das Ferment starken Rückgang seiner Wirksamkeit gegenüber l. Stärke, ohne unwirksam zu werden, das gleiche gilt mit nur schrittweisen Verschiedenheiten auch für verschieden lange gekochten Magensaft. Amylose wird dagegen durch stark erwärmten oder gekochten Magensaft nicht abgebaut, vielmehr als „feste Amylose“ abgeschieden. Es wird aus dieser Verschiedenheit im Verhalten beider Substrate geschlossen, daß bei Verwendung von l. Stärke eine indirekte Regeneration der Diastase aus dem Substrat unter Mitwrkg. bestimmter Bestandteile des zerstörten Ferments stattfindet, während dies bei Amylose infolge Überführung dieses Substrates aus der l. in die feste Form unterbleibt. Auch unerhitzter Magensaft vermag (vielleicht durch Ggw. einer „Amylokoagulase“) bestimmte Teile der Amylose in fester Form auszufällen, die dann zunächst der Diastase widerstehen, nach einiger Zeit aber fermentativ verflüssigt werden. Ihre Ggw. im Digestionspräparat bedingt das Auftreten schmutziggraublauer Joddextrinfarben. — Die Asche des Flußkrebsmagensaftes ist nicht imstande, Stärke abzubauen; entgegenstehende Versuchsergebnisse sind durch Bakterienwrkg. zu erklären. Die für indirekte Regeneration der Diastase notwendigen Bestandteile des Saftes, obwohl hitzebeständig, verlieren also ihre Wirksamkeit beim Veraschen, müssen demnach ent-

weder organischer Natur sein (vom Vf. für wahrscheinlich gehalten) oder anorganische Substanzen, die normalerweise in dem komplizierten Medium des Magensaftes in Lsg. gehalten werden, als Aschenbestandteile aber in destilliertem W. unl. und deshalb unwirksam sind. — Die B. reduzierender Substanzen beim Stärkeabbau geht unter allen Umständen parallel mit der Entstehung der Dextrine vor sich, was für einheitliche Natur der Flußkrebsdiastase spricht. (Fermentforschung **3.** 241—310. 19/2. 1920. [10/10. 1919.] Münster, Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Gotschlich und **F. Guth**, *Hygienische Studien über Volksernährung mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Saarbrücken in den Jahren 1916 bis 1917.* Bericht über Unterss. und Erhebungen betreffend die Saarbrücker Volksernährung in den Jahren 1916 und 1917. Vff. behandeln den tatsächlichen Nährstoffverbrauch der Saarbrücker Bevölkerung und bringen Beweise für die Schädigungen, die durch die Kriegsernährung besonders bei Schulkindern veranlaßt wurden. Ferner berichten sie über Unterss. betreffend den Nährwert von Massenspeisungen, über den Wassergehalt des Brotes und über Ernährungsverss. mit Nährhefe. (Öff. Gesundheitspflege **4.** 365—79. 401—20. 1919. Saarbrücken. Inst. f. Hygiene u. Inf.-Krankh.) BORINSKI.

P. L. Violle, *Über die Ausscheidung der Hippursäure bei normalen und pathologischen Zuständen.* Vf. hat früher darauf hingewiesen, daß die Best. der Hippursäure im Urin Auskunft über die Funktion der Nieren geben kann, und hat vorgeschlagen, zu diesem Zweck die „Hippursäureprobe" in der Weise anzustellen, daß man dem Patienten gleichzeitig je 0,5 g Hippursäure und Glykokoll appliziert. Bei gemischter Kost werden bei gesunden Menschen etwa 0,4 g Hippursäure in 24 Stdn. ausgeschieden. Bei Zufuhr von Hippursäure und Glykokoll in den angegebenen Mengen findet man in 24 Stdn. 1,08 g Hippursäure. Bei hippursäurefreier Kost (keine Früchte, kein Gemüse) wurden bei einer Versuchsperson 0,5 g, bei einer anderen 0,32 g Hippursäure im Urin von 24 Stdn. gefunden. Bei dieser Kost war die Hippursäuresynthese bei Zufuhr reiner Hippursäure erst in 2 Tagen vollendet. Bei pathologischen Zuständen (Prostatiker mit Dilatation der Blasen und der Ureteren, Nephritis usw.) wurden 0,16 g Hippursäure in 24 Stdn. ausgeschieden. Bei Zufuhr von reiner Hippursäure betrug die Gesamtmenge der Hippursäure 0,27 g. Die Synthese ist bei diesen eine sehr unvollständige. Auf Grund der erhaltenen Resultate sollen weitere Unterss. angestellt werden, um die Beziehung zwischen der Ausscheidung der Hippursäure und der Ausscheidung der Chloride und des Stickstoffs festzustellen. (C. r. soc. de biologie **83.** 94—96. 31/1. Faculté de Médecine de Paris, Laboratoire de Chimie.) JOACHIMOGLU.

N. Zuntz, *Beeinflussung des Wachstums der Horngebilde (Haare, Nägel, Epidermis) durch spezifische Ernährung.* Vf. hat gefunden, daß für die Horngebilde des Körpers in ähnlicher Weise, wie dies bereits für die B. der roten Blutkörperchen und Knochen bekannt ist, die gewöhnliche typische Ernährung nicht ausreicht, sondern daß auch für diese bestimmte Sondernährstoffe notwendig sind. Ein Vergleich der chemischen Zus. der normalen Eiweißstoffe und der Menschenhaare zeigt, daß letztere erheblich mehr S enthalten als das Eiweiß. Noch deutlicher werden die Unterschiede, wenn man die Spaltungsprodd. der Eiweißstoffe, die Aminosäuren vergleicht. Es zeigt sich, daß dem hohen Schwefelgehalt der Hornsubstanzen ein entsprechend großer Anteil des S-haltigen Cystins an ihrem Aufbau entspricht. In den gewöhnlichen tierischen Eiweißkörpern schwankt die von MÖRNER gefundene Cystinmenge zwischen 0,07 und 2,5%. Diese Verhältnisse haben den Vf. zur Prüfung des Wachstums der Horngebilde bei gewöhnlicher, nicht übermäßig eiweißreicher Ernährung einerseits, und bei Ergänzung dieser Ernährung durch die verdaulich gemachten Bestandteile des Hornes andererseits veranlaßt. Im Selbstvers. konnte Vf. feststellen, daß unter der Einw. der für den

Aufbau spezifischen Bestandteile nahezu eine Verdoppelung des Haarwuchses stattfand. Bei Verss. an Wollschafen konnte schon nach $2^1/_2$ Monaten eine wesentliche Änderung in der Beschaffenheit des Wollhaares festgestellt werden. Die Haare wurden unter der Einw. des verdaulichen Horns fester, und die mikroskopische Unters. ergab eine Zunahme des Querschnitts von im Durchschnitt 6,92 μ auf 8,15 μ. Auch bei weiteren Versuchspersonen bewirkten die Hornhydrolysate eine auffällige Steigerung des Haarwachstums. Außer dieser Einw. auf die Haare konnte auch ein deutlicher Einfluß in bezug auf die Festigkeit der Nägel und die Resistenz der Epidermis gegen Reizungen und mechanische Schädigungen beobachtet werden. Unter dem Namen „Humagsolan“ gelangt ein für Menschen bestimmtes Prod. unter dem Namen „Ovagsolan“ ein weniger reines für Schaffütterung bestimmtes Erzeugnis in den Handel (Herst. Fattinger & Co. G. m. b. H. Berlin N. W. 7, Dorotheenstr. 37.) (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 145—46. 5/2. Berlin.) Borinski.

H. R. Lambolez, *Über das Gesetz des elektrischen Reizes.* Theoretische Betrachtungen über die Nernstsche Theorie des elektrischen Reizes. (C. r. soc. de biologie **83**. 73—74. 17/1.) Joachimoglu.

H. Hayek, *Prinzipielles zur Strahlentherapie der Lungentuberkulose und ihrer Beziehung zum Immunitätsprinzip.* Vf. faßt die Strahlenwrkg. als einen biologischen Reiz auf, der in den Kampf zwischen Tuberkuloseangriff und Zellabwehr eingreift, und wie die Erfahrung lehrt, sowohl zum Nutzen des tuberkulosebedrohten Körpers, als auch zum Nutzen der Tuberkulose ausschlagen kann. Es kommt zu einem Nutzen für den menschlichen Körper, wenn der biologische Strahlenreiz die Angriffskraft der Tuberkelbacillen vermindert und die Durchseuchungsresistenz des Körpergewebes erhöht. Dagegen wirkt die Bestrahlung zugunsten der Tuberkulose, wenn ein übermächtiger Tuberkuloseangriff die an sich eventuell nützlichen Folgen des Strahlenreizes überwindet. Dann kann jede Steigerung biologischer Reaktionsprozesse durch den Strahlenreiz nur der weiteren Verstärkung des Tuberkuloseangriffes zugute kommen. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 33—40. 8/1. Innsbruck.) Borinski.

R. Hamburger, *Therapeutische Erfahrungen mit der Quecksilber-Quarzlampe bei Kindern.* Die Bestrahlung mit der Hg-Quarzlampe stellt in der Kinderheilkunde eine die natürliche Heilung stark unterstützende Therapie für Behandlung gewisser Tuberkuloseformen dar. Sie ist in sonnenarmen Zeiten und Gegenden ein brauchbarer Ersatz für die natürliche Sonnenstrahlung. Für eine Reihe parasitärer und anderer Dermatosen scheint sie bedingt brauchbar zu sein; sie ist ferner als Suggestivtherapie gut verwendbar. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 147—50. 5/2. Berlin. Univ.-Kinderklin.) Borinski.

W. Löffler und **K. Spiro**, *Milieu und Arzneiwirkung.* Im Anschluß an eine Arbeit von H. Kunz-Krause (Kolloid-Ztschr. **25**. 136; C. **1919**. IV. 950) wird der Einfluß von Kolloiden bekannter Zus. auf die Giftwrkg. des Histamins und des Adrenalins auf den überlebenden Dünndarm untersucht. Zusatz von Gelatine, Gummi arabicum, Traganth bewirken eine wesentliche Hemmung der Wrkgg. Diese kann wahrscheinlich nicht allein auf die Steigerung der Viscosität zurückgeführt werden. — Viel weniger übersichtlich sind die Resultate mit Kolloiden aus biologischen Fll. Eine bei 52° inaktivierte Ascitesfl. vermochte die Wrkg. des Histamins und auch die ihr entgegengesetzte Wrkg. des Adrenalins zu steigern. (Kolloid-Ztschr. **26**. 27—28. Jan. 1920. [20/11. 1919.] Basel, Lab. d. med. Univ.-Klin.) Lieseg.

A. Tournade und **L. Marchand**, *Beeinflußt Bariumchlorid als erregendes Gift den Muskel oder den motorischen Nerven?* Die Unterss. sollten entscheiden, ob die Herzwirkung des Bariums durch Beeinflussung des Muskels oder des Nerven bedingt ist. Die Analyse der Bariumwirkung am Herzen ist nicht möglich. Aussichtsreicher erscheint die Unters. der Skelettmuskeln. Die Injektion von 1—2 ccm

einer 1%igen $BaCl_2$-Lsg. in die Lymphsäcke der unteren Extremitäten normaler und decapitierter Frösche löst Kontraktionen in den betreffenden Muskeln aus, die zunächst schwach sind, allmählich deutlich werden und im Laufe von 30—40 Min. ihr Maximum erreichen. Bei curarisierten Fröschen werden derartige Muskelkontraktionen nicht beobachtet. Auch nicht bei Fröschen, deren periphere Nerven durch Exstirpation des Plexus ischiadicus zur Degeneration gebracht wurden. Daraus geht hervor, daß der Angriffspunkt des Bariums in den Nervenendigungen zu suchen ist. Soweit Analogieschlüsse zulässig sind, kann man annehmen, daß die Herzwirkung des Bariums durch Beeinflussung der Nervenendigungen und nicht des Myocards bedingt ist. (C. r. soc. de biologie **83**. 37—39. 17/1.) Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine d'Alger.) JOACHIMOGLU.

G. Wolff, *Die Kohlensäure in der Therapie.* Besprechung der therapeutischen Verwendungsarten der Kohlensäure in Form kohlensäurehaltiger Getränke, als Badezusatz und schließlich bei Hautaffektionen usw. Es wird auf die Behandlung von Blutschwamm, Warzen, Hühneraugen und ähnlichen Hautanomalien mit Kohlensäureschnee eingegangen. (Chem.-techn. Wchschr. **3**. 368—69. 15/12. 1919. PFLÜCKE.

F. Rosenthal und **Johannes Imm**, *Beobachtungen über chemotherapeutische Eigenschaften des pikrinsauren Ammoniums.* Von CLARK (The Lancet März 1887) ist auf das Ammoniumpikrat als Chininersatz hingewiesen worden. Vff. haben die chemotherapeutische Wirksamkeit des Ammon. picronitr. bei Protozoenerkrankungen, und insbesondere bei Malariamaterial einer eingehenden Prüfung unterzogen. Als Testobjekt wurde die experimentelle Trypanosomeninfektion angewendet. Die Verss. haben eine sehr beschränkte, aber doch nachweisbare chemotherapeutische Wirksamkeit des Ammoniumpikrats ergeben. Diese kam durch eine Verzögerung des Infektionsverlaufes wie in vereinzelten Heilungen zum Ausdruck. Im Heilvers. konnte keinerlei Beeinflussung der Trypanosomeninfektion beobachtet werden. Die desinfizierende Wrkg. des Ammon. picronit. im Reagensglasvers. ist sehr gering. Selbst bei der Mischung, die einer fünffachen Verd. der 2%ig. Stammlsg. entspricht, geht die Infektion in fast gleicher Weise an, wie bei den Tieren, welchen gleiche Mengen in Kochsalzlsg. suspendierte Trypanosomen intraperitoneal injiziert worden sind. Bzgl. der klinischen Erfahrungen wird berichtet, daß bei neun nach den Vorschriften von CLARK behandelten Fällen von Malaria tertiana eine Einw. auf die Plasmodien auch bei lang fortgesetzter Behandlung sich nicht feststellen ließ. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 151—54. 16/2. Breslau. Medizin. Klinik der Univ.) BORINSKI.

Jacques Parisot und P. Simonin, *Untersuchung über die Giftigkeit der Echinokokkenflüssigkeit.* In Anbetracht der schweren Krankheitssymptome und der Todesfälle, die zuweilen nach dem spontanen Durchbruch oder der Punktion von Echinokokkenblasen auftreten, hat man daran gedacht, daß die Echinokokkenfl. giftige Stoffe enthält. In Tierversuchen ließ sich keine oder nur eine schwache Giftwirkung nachweisen. Einige Autoren haben deswegen an anaphylaktische Wrkgg. des Inhalts der Echinokokkenblasen gedacht. Vff. haben nun die Giftigkeit von Echinokokkenfl., die von Menschen, Schweinen und Schafen stammten, an Kaninchen untersucht. Die benutzten Fll. waren frei von Parasiten klar, frisch und steril. 20 ccm, einem Kaninchen von 2 kg Körpergewicht intravenös injiziert, rufen schnell den Tod des Tieres hervor, dabei werden Störungen seitens der Kreislauf- und Respirationsorgane mit Krämpfen, Abgang von Urin und Faeces, beobachtet. Injektion kleiner Dosen (2—3 ccm) ruft nur Kreislauf- und Atemstörungen hervor, während andere Symptome fehlen. Bei kleinen Dosen werden Spätsymptome beobachtet, die zum Tode führen können und namentlich die Nieren betreffen. (Hämaturie, Albuminurie.) Die Sektion zeigt degenerative Erscheinungen der meisten Organe und speziell der Leber und der Nieren. Wird die Echinokokken-

flüssigkeit 30 Min. lang auf 100° erhitzt, wobei irgend eine Veränderung ihrer Beschaffenheit nicht zu beobachten ist, so wird ihre primäre Giftigkeit vollkommen aufgehoben. Die intravenöse Injektion von 1—3 ccm schützt das Tier gegen eine 10—15 Min. später erfolgende Injektion einer großen Dosis, die das Doppelte der tödlichen betragen kann. Krankheitssymptome werden nicht beobachtet. Der Schutz gegen die 2. Injektion bildet sich nicht sofort, sondern etwa 10 Min. nach der 1. Injektion aus. Er ist nicht von langer Dauer, denn 24 Stdn. nach der 1. Injektion verhält sich das Tier wie ein normales. Während der Dauer des Schutzes ist die Gerinnungszeit des Blutes vermindert. Die auf 100° erhitzte Echinokokkenflüssigkeit gewährt keinen Schutz gegen spätere Injektionen. Die Befunde erinnern an die Unterss. über Giftigkeit von Organextrakten. (C. r. soc. de biologie **83**. 74—76. 24/1.) JOACHIMOGLU.

Pierre Mathieu, *Über die Bedeutung der lokalen Zirkulation beim Studium verschiedener wirksamer Drüsensubstanzen.* Allgemeine Betrachtungen über die Wrkg. von Drüsensubstanzen, speziell der Hypophysensubstanz. Eine ausführliche Kritik und experimentelle Publikation soll folgen. (C. r. soc. de biologie **83**. 83—84. 24/1. Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Nancy.) JOACHIMOGLU.

Wolfgang Zimmermann, *Über Nebenwirkungen von Luminal.* Nach Einnahme von 4 Luminaltabletten zu 0,3 g wurden, abgesehen von der narkotischen Wrkg., heftiges Erbrechen, Sprachstörungen, schwankender Gang, Kopfschmerzen, Schwindel und Sehstörungen beobachtet. 8 Tage nach der Luminaleinnahme trat ein juckendes Hautexanthem auf. (Therap. Monatsh. **34**. 79. Febr.) JOACHIMOGLU.

Braune, *Das Trional in der Behandlung der Epilepsie und anderer Nervenkrankheiten.* Bei Epileptischen wurde beobachtet, daß durch Darreichung von Trional (tgl. 2 × 0,5 g) die Zahl der Krampfanfälle, wie bei der Behandlung mit Bromsalzen, vermindert wird. Auch in bezug auf die Schwere der Krämpfe erwies sich das Trional als therapeutisch wertvoll. Trional kann längere Zeit (in einem Falle 8 Monate lang tgl. 2,0 g) ohne Nachteil für die Kranken gegeben werden. (Therap. Monatsh. **34**. 71—76. Febr. Heil- und Pflegeanstalt Conradstein bei Preuß.-Stargard.) JOACHIMOGLU.

J. Wetterer, *Meine Behandlung der Trichophytia und Sycosis barbae.* Bei frischen Fällen von Herpes tonsurans empfiehlt Vf. zwei-, höchstens dreimalige leichte Betupfung des Herdes mit Carbolsäure und nachfolgende Behandlung mit LASSARscher roter Zinnobersalbe, der 2% *Trypaflavin* zugesetzt sind. Bei Kerion Celsi wird unter Lokalanästhesie der ganze Herd kurettiert. Nach einigen Tagen wird wieder geätzt, die genannte Trypaflavinsalbe verwendet und außerdem die betreffende Stelle einer einmaligen starkfiltrierten Röntgenbestrahlung unterzogen. Bei impetiginösen Formen wird ebenfalls mit Carbolsäure geätzt u. eine 5%ig. Trypaflavinsalbe aufgelegt. Bei ausgedehnteren Fällen wird Ultraviolettbestrahlung und als Nachbehandlung eine Schälkur mittels der desinfizierenden *Antisykontinktur* angewandt. Bei eitrigen Follikulitiden tieferen, derberen Infiltraten und Knoten kommt als bestes Mittel Bestrahlung mit harten Röntgenstrahlen in Betracht. Ein genaues Behandlungsschema wird gegeben. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 154. 5/2. Mannheim.) BORINSKI.

E. Bardier, *Über die Behandlung von Hämorrhagien durch intravenöse Adrenalininjektion.* Vf. hat früher (C. r. soc. de biologie **82**. 758; C. **1919**. III. 546) darauf hingewiesen, daß die Empfindlichkeit des Gefäßsystems auf Adrenalin bei akuten Blutverlusten, je nach dem Grad der Verblutung verringert wird und erst in der Agone vollständig schwindet. Auch bei Asphyxie hat man ähnliche Verhältnisse. In Verss. an Hunden, denen durch Aderlaß eine Blutmenge entnommen wurde, die 4,6—7% des Körpergewichts entsprach, konnte durch Adrenalininjektion Zunahme des Blutdrucks, Beschleunigung der Herzkontraktionen und Vermehrung

ihrer Amplitude beobachtet werden; gleichzeitig kann der Atemstillstand aufgehoben werden. Die Wrkg. dauert nur 3—4 Min. Sie kann durch wiederholte Injektionen wieder hervorgerufen werden. Günstigere Verhältnisse für die Wiederherst. des Tieres können durch gleichzeitige Injektionen von physiologischer Kochsalzlsg. geschaffen werden.

Die injizierte Adrenalindosis entsprach 0,03 mg pro kg, was eine Menge von 2 mg für einen Menschen von 70 kg Körpergewicht entspricht. Bei Patienten, die durch Unfälle oder Operationen große Blutmengen verloren hatten, konnte durch Adrenalininjektion in den angegebenen Dosen ein günstiges therapeutisches Resultat erzielt werden. (C. r. soc. de biologie **83**. 91—94. 31/1. Laberatoire de Pathologie Expérimentale de la Faculté de Médecine de Toulouse.) Joachimoglu.

Kuno Kothny und **Albert Müller-Deham**, *Zur Neosalvarsantherapie bei luetischen Erkrankungen des Herzens und der Aorta.* Bericht über günstige Erfahrungen mit der Neosalvarsanbehandlung bei Aortenlues. Die Kombination der Behandlung mit der üblichen Quecksilber- und Jodtherapie ist zu empfehlen. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 77—83. 22/1. Wien, I. Mediz. Klinik.) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Albert Robin, *Der lösliche und der unlösliche Stickstoff im Gewebe der carcinomatösen Leber; neue Theorie zur Entstehung des Krebses.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1071; C. **1919**. III. 502.) Gegen die parasitäre Theorie des Krebses spricht auch das Verhalten von l. und unl. N im Krebsgewebe. Der Gesamt-N zeigt darin eine wechselnde Verminderung gegen die Norm infolge des wechselnden Wassergehaltes, in der Trockensubstanz eine Erhöhung (16,3%, im verhältnismäßig gesunden, 18,9% in stark angegriffenen Teilen). Der unl. N ist in den stark angegriffenen Teilen vermehrt, der l. N in den relativ gesunden bei gleichzeitiger Vermehrung des unl. vermindert. Dies steht im Gegensatze zu den Verhältnissen in der phthisischen Lunge und ist am besten so zu erklären, daß sich die Eiweißkörper des Krebses auf Kosten der autolytischen Prodd. des Organeiweißes, nicht durch Zufuhr der normalerweise für gesunde Gewebe bestimmten Eiweißstoffe bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1224—25. 16/6. 1919.) Spiegel.

Mathilde Rothstein, *Zur Frage der Kochsalzretention.* Bei Nierenkrankheiten, ebenso auch bei Leukämie und Carcinom, kann eine Kochsalzretention eintreten. Diese Kochsalzretention geht stets mit einer zumeist entsprechenden Wasserretention einher. Außer der Steigerung des Kochsalz- und Wassergehaltes der Haut findet sich eine solche der Organe. Der NaCl-Gehalt der Haut ist jedoch höher als der der Organe. Die Niere hat einen sehr schwankenden Kochsalzgehalt, relativ kochsalzarm sind Leber und Muskel. Eine Vermehrung des Wassergehalts der Organe ist häufig auch dann vorhanden, wenn klinisch keine Ödeme nachweisbar sind. Für die Existenz einer „trockenen Retention" geben die Verss. keinen Anhaltspunkt, da der Kochsalzgehalt, willkürlich ausschließlich auf die in den Organen vorhandene Fl. berechnet, sich immer noch unterhalb der „physiologischen" Grenzen hält. Der Kochsalzgehalt des Hautödems schwankt bei den Fällen ohne NaCl-Retention zwischen 0,32% und 0,39%, bei Nephritikern, Carcinom- und Leukämiekranken zwischen 0,41% und 0,57%. Auch der NaCl-Gehalt der übrigen Organfl. läßt relativ große Schwankungen erkennen. Diese Anpassungsfähigkeit der meisten Organe an wechselnden Mengen NaCl im Gegensatz zu den relativ konstanten NaCl-Befunden im Blut, lassen vermuten, daß diese Abwanderung des Kochsalzes in die Organe, das Gehirn nach Möglichkeit vor einer Kochsalzvergiftung schützen soll. Die Tatsache, daß in den meisten untersuchten Nierenfällen eine mikroskopische Veränderung der Kanälchen vorgelegen hat, stimmt an sich gut überein

mit der von anderer Seite wahrscheinlich gemachten engen Beziehung der Kanälchen zur NaCl-Ausscheidung. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 154—56. 16/2. Berlin, Experimentell-biologische Abt. des pathologischen Inst. d. Univ.) Borinski.

Gerhard Wodtke, *Über den Einfluß des Bakterientoxins auf das leucocytäre Blutbild bei Typhusbacillenträgern.* Auch beim chronischen Typhusbacillenträger vermag das Toxin das Blutbild in charakteristischer Weise zu beeinflussen, gekennzeichnet durch verhältnismäßige Neutropenie, oft sehr beträchtliche relative Lymphocytose, häufig auch Steigerungen der Eosinophilenwerte. Die Ursache ist, wie bei den entsprechenden Erscheinungen während der akuten Erkrankung, in Reizung, bezw. Hemmung der Funktion der betreffenden blutbildenden Organe durch das Typhustoxin zu suchen, und die vermehrten Lymphocyten werden als Bildner des im Körper des Bacillenträgers kreisenden, eine Autoinfektion verhindernden Antitoxins angesehen. Der unregelmäßig wellenartige Charakter in den Bewegungen der Neutrophilen- und Lymphocytenarten läßt auf wechselnde, von der Zeit und der Menge des in den Kreislauf eingeschwemmten Toxins abhängige Intensität des Reizes auf die blutbildenden Organe schließen. Die Gesamtzahl der Leukocyten ist meist n., bald auch leicht vermindert oder leicht erhöht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 114—26. 11/2. Saarbrücken, Staatl. Inst. f. Hygiene u. Infektionskrankh.) Spiegel.

Carl Prausnitz, *Weil-Felixsche Reaktion und X_{19}-Immunserumagglutination.* Nicht nur das von Tieren durch Immunisierung mit X_{19} gewonnene Immunserum, wie schon von anderen Seiten angegeben, sondern auch das von Menschen auf gleiche Weise gewonnene bleibt im Gegensatze zu dem Fleckfieberserum durch 1-stdg. Erhitzen auf 56° in seiner agglutinierenden Wirksamkeit unverändert. Erhitztes wie unerhitztes Serum zeigen in gleichem Maße verminderte Wirksamkeit gegenüber auf 56° erhitzten X_{19}-Kulturen. Die gleichzeitige Anstellung der Agglutinationsprobe gegenüber X_{19} mit unerhitztem und erhitztem Krankenserum dürfte somit geeignet sein, die Entscheidung, ob Fleckfieber vorliegt, zu sichern. Theoretisch führt das geschilderte Verhalten zu dem Schlusse, daß die Weil-Felixsche Rk. nicht als unmittelbare Immunitätsrk. gegen X_{19} aufgefaßt werden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 103—7. 11/2. Breslau, Hygien. Inst. d. Univ.) Spiegel.

J. Kostrzewski, *Untersuchungen über die Blutserumeigenschaften bei den tollwutschutzgeimpften Menschen.* Im Serum von nach Pasteurs Methode geimpften Menschen lassen sich starke komplementablenkende Eigenschaften nachweisen, die vor der Behandlung fehlten oder schwächer waren, weniger stark nach Behandlung nach dem Verf. von Högyes. Das Auftreten des Komplementbindungsvermögens ist sofort und in den allerersten Tagen nach der Behandlung festzustellen, dasjenige rabicider Eigenschaften im Tiervers. dagegen erst nach 7 Tagen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 107—14. 11/2. Krakau, K. K. Tollwutschutzimpfstation.) Spiegel.

A. Moeller, *Zur Immunisierung gegen Tuberkulose mittels Schildkrötentuberkelbacillen.* Vf. konnte mit einem aus einer Schildkröte selbstgezüchteten Kaltblütertuberkulosestamm bei Meerschweinchen keine völlige Immunisierung erreichen. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 150—51. 5/2. Berlin.) Borinski.

Baatz, *Zur Frage der Auflösung von Tuberkelbacillen durch spezifische Immunstoffe.* Kraus u. Hofer (Wien. klin. Wchschr. **1912**, Nr. 29) wollen festgestellt haben, daß bei mit Tuberkulose infizierten Meerschweinchen intraperitoneal eingeführte Tuberkelbacillen schneller u. weitgehender (im Sinne des Pfeifferschen Vers. mit Choleravibrionen) verändert würden, als bei gesunden, und daß ferner Serum tuberkulöser Tiere im Peritoneum gesunder Meerschweinchen Tuberkel-

bacillen stärker zu lösen vermöge, als dasjenige gesunder Tiere. Vf. konnte beide Ergebnisse nicht bestätigen. Es kann daher dieses Verf. auch nicht zur Differenzierung säurefester Bakterien benutzt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 81—88. 11/2. Breslau. Hygien. Inst. d. Univ.) Spiegel.

William Held, *Eine neue Serumbehandlung der Epilepsie.* Die beschriebene Methode besteht darin, daß den Patienten 10—20 ccm Blut von der Vena basilica abgenommen und dieses zentrifugiert wird. Mit dem gewonnenen, zentrifugierten und präparierten Material werden intravenöse Einspritzungen beim Kaninchen vorgenommen. Später werden Einspritzungen unter die Bauchwand desselben Tieres gemacht. Wenn ein Kaninchen zwei oder mehrere Einspritzungen erhält, und die letzte Dosis beigebracht wird, ehe die vorhergegangene ausgeschieden ist, d. h. in der Zeit, wo sich noch die beigebrachten gleichen Elemente im Körper begegnen, so entstehen epileptoide Zustände, die wieder verschwinden. Von den behandelten Tieren werden Serum und Drüsensubstanz gewonnen, welche in der Behandlung des epileptischen Patienten durch subcutane Einspritzungen und auch per os beigebracht werden. Nach diesem Verf. wurden von 400 Fällen 70% mit günstigem Erfolg behandelt, während bei 30% keine merkbare Besserung eintrat. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 130—32. 9/2.) Borinski.

J. Rühle, *Einfluß der Fütterung auf den Fettgehalt der Milch.* Angabe der Ergebnisse der Unterss. von *Stallproben*, u. zwar von Morgenmilch, Mittagmilch u. Abendmilch getrennt, aus kleinen u. kleinsten Viehhaltungen. Danach läßt sich eine Senkung des Fettgehaltes infolge ungenügender Fütterung nicht nachweisen, wohl aber ist, wie auch anderwärts bereits nachgewiesen wurde, durch den Futtermangel eine außerordentliche Abnahme der Milch*leistung* eingetreten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **38**. 277—85. 15/11. [17/8.] 1919. Bentheim [Hannover]. Staatl. Chem. Unters.-Amt.) Rühle.

6. Agrikulturchemie.

L. Maquenne und **E. Demoussy**, *Über den Kupferreichtum kultivierter Böden.* 140 Proben wurden untersucht. Ackererde enthält mit wenigen Ausnahmen nur 1—5 mg Cu im kg, der Boden von Weinbergen dagegen bis zu 250 mg Cu, das aus der Kupferbrühe stammt, mit der die Reben behandelt wurden. Das Cu häuft sich nur in den obersten Schichten, etwa bis 30 cm Tiefe, an. Es scheint sich dort in einem in W. swl. Zustand zu befinden, in dem es für die Pflanzen unschädlich ist. — Es wurde nur das in 10%ig. H_2SO_4 l. Cu nach dem Verf. der Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 489; C. **1919**. IV. 66) bestimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 937—42. [24/11.* 1919.].) Kempe.

E. de Wildeman, *Auswahl oder Düngung bei der Kultur von „Hevea“.* Vf. behandelt die Frage, ob zur Erhöhung der Ausbeute an Kautschuk auf den Plantagen es besser ist, eine Auswahl der Samen zu treffen und gute Samen teuer zu bezahlen u. zur Anzucht zu benutzen, oder vorhandene Plantagen ohne Rücksicht auf die Güte der einelnen Kautschukbäume dadurch zu verbessern trachten, daß man sie rationell düngt. Er kommt dabei nach Beleuchtung der verschiedenen in Frage kommenden Faktoren zu folgenden Schlüssen: 1. Der Gebrauch von Dünger bei der Kultur von Heveen macht sich nicht bezahlt, bietet sogar unter den tatsächlichen Bedingungen nicht einmal Aussicht auf Erfolg. — 2. Die Ausbeute hängt vom Individuum ab. — 3. Die Auswahl der Samen ist die Methode, die die günstigsten Aussichten bietet u. am billigsten ist, um die Ausbeute der Plantagen zu erhöhen; sie gestattet, die Gestehungskosten zu erniedrigen. — 4. Die Vermehrung der Heveen auf vegetative Art mittels Pfropfen verdient Beachtung zur Erreichung erstklassiger Exemplare. Stecklinge haben sich deshalb nicht bewährt, da sie meist schlecht wurzeln u. daher gegen Wind sehr empfindlich sind. Außer

dem sind sie nicht in genügender Menge von den guten Individuen zu bekommen. (Caoutchouc et Guttapercha **17**. 10175—79. 15/1.) Fonrobert.

G. A. Russell, *Die einheimische Produktion von Lemongrasöl.* Anpflanzungen von *Lemongras* in Orlando (Orange County, Florida) sind beschrieben. Der Einfluß von Dünger auf den Ertrag der Kulturen wird eingehend behandelt. (Amer. Perfumer **14**. 301—3. November 1919. U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry.) Steinhorst.

Otto Rahn, *Die schädliche Wirkung der Strohdüngung und deren Verhütung.* Da im n. Ackerboden sich die leicht assimilierbaren Kohlenstoffverbb. im Minimum befinden, können sich Ammoniak und Salpetersäure ansammeln. Bei Zusatz von Stroh oder anderer N-armer Pflanzensubstanz vermehren sich die Mikroorganismen stark, es kann ein N-Minimum entstehen, das so lange anhalten wird, bis alle leicht zersetzlichen Kohlenstoffquellen zerstört sind. Während des N-Minimums können die Pflanzen dem Boden N nicht entnehmen. Bei der üblichen Stallmistdüngung ist ein N-Minimum unwahrscheinlich, dagegen ist es bei reiner Strohdüngung und im Komposthaufen möglich. Durch N-Düngung kann das N-Minimum schnell beseitigt werden. — Beim Vergleich von Ammoniak mit Nitrat hat Vf. das Nitrat als die wirksamere der beiden N-Formen erkannt. Eine Schädigung der jungen Keimlinge durch bei der Zers. N-armer organischer Substanzen enstandene Giftstoffe ist unter den üblichen Bedingungen des Ackerbaues unwahrscheinlich. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 172—86. November 1919. Berlin, Inst. f. Agrikulturchemie u. Bakteriol. d. landwirtsch. Hochschule.) Rammstedt.

V. Bartoš, *An alle Zuckerfabriken, welche Rübensamen für eigenen Bedarf nachbauen.* Zur *Bekämpfung der Mäuse in den Stecklingsmieten* empfiehlt sich am meisten *Arsenschmiere*, welche im eigenen Laboratorium folgendermaßen hergestellt wird: Man nimmt 50 g Arsenik u. 10 g Soda auf 750 ccm warmes W. u. 1 kg Mehl, sowie etwas Sirup. Dann schneidet man Stroh in kurze, 15 cm lange Stücke, beschmiert die Enden mit dem vorbereiteten Mittel und steckt die Stücke mit den Enden in die Mäuselöcher. Außer dem Arsenteige kann man sich auch mit *Carbid* behelfen. Durch Wrkg. der Feuchtigkeit entwickelt sich Acetylen, welches die Löcherräume ausfüllt und die Mäuse erstickt. Erst nachdem man das Feld von den Mäusen gründlich gesäubert hat, beginnt man mit der Herst. der Mieten. Um jede Miete legt man einige Drainageröhren, die man mit präpariertem Weizen oder dem Arsenteig beschickt. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **44**. 10. 16/10. 1919.) Bloch.

F. Bibliographie.

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1918. Jahrgang 64. Bearbeitet von B. Rassow, P. F. Schmidt und W. Everding. 2 Abteilungen (unorganischer u. organischer Teil). Leipzig 1919. gr. 8. 406 u. 262 SS. mit 232 Figuren. Jede Abteilung Mark 28.

Kisch, B., Fachausdrücke der Physikalischen Chemie; ein Wörterbuch. Berlin 1919. kl. 8. V u. 78 SS. Mark 4,80.

Kohlrausch, F., Kleiner Leitfaden der praktischen Physik. 3. Auflage, neubearbeitet von **H. Scholl**. Leipzig 1919. 8. XX u. 324 SS. mit 165 Figuren. Gebunden. Mark 10.

Korselt, J., Die variablen Absättigungselemente der Atome. Beitrag zur Kenntnis der elektrischen u. magnetischen Vorgänge. Zittau 1919. gr. 8. 275 SS. mit 59 Figuren. Mark 27,50.

Schluß der Redaktion: den 8. März 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 14. (Wiss. Teil.) 7. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Th. Wolff, *Atomkern und α-Strahlung.* Vf. will eine Anschauung von der Struktur des Atomkerns und der in ihn wirksamen Kräfte geben, welche eine Erklärung des Ursprungs der α-Strahlen radioaktiver Körper ermöglicht. Der Zusammenhalt der positiven Teilchen des Kerns kann nicht durch Elektronen bewirkt werden, welche die Abstoßung der positiven Teilchen mäßigen. Vielmehr muß ein Zusatzpotential von anziehendem Charakter angenommen werden, welches nur in außerordentlich kleinen Entfernungen zur Wrkg. kommt und mit einer höheren Potenz von $1/R$ abnimmt. Vf. diskutiert speziell die beiden Ansätze für das Potential von der Form:

$$\text{I.}\quad P = L\left(\frac{1}{R} - \frac{a_2}{R^2} + \frac{a_3}{R^3}\right) \quad \text{und} \quad \text{II.}\quad P = L\left(\frac{1}{R} - \frac{a_3}{R^3} + \frac{a_5}{R^5}\right).$$

Es bleibt dahingestellt, ob eine ähnliche Änderung des Potentials für Elektronen erforderlich ist. Dem Kern im ganzen wird eine scheibenförmige Gestalt zugeschrieben, wobei die einzelnen Teilchen sich in komplanaren Kreisbahnen bewegen sollen. Der äußerste Kreis der Scheibe soll die Elektronen enthalten, während die inneren Kreise ausschließlich durch positive H- und He-Teilchen gebildet werden. Der größte positive Ring soll so viele α-Teilchen enthalten, als in der betreffenden radioaktiven Zerfallsreihe, von dem betrachteten Körper an gerechnet, zur Aussendung gelangen. Es wird eine Berechnung von Potential und Kraftwrkg. einer Kreisladung bei verschiedenen Potentialgesetzen vorgenommen; und es werden Stabilitätsbetrachtungen angestellt. Damit man die Anzahl der Elektronen des Kerns abschätzen kann, wird die Entstehung der schnellsten β-Strahlen in Betracht gezogen. Die erste Potentialformel wendet Vf. auf ein Modell des Atomkerns von Ra an. Für spezielle Fälle werden die Konstanten der Formel so bestimmt, daß α-Strahlen von der beobachteten Geschwindigkeit ausgesandt werden können. Ebenso werden bei Formel II zwei Sonderfälle behandelt. (Ann. der Physik [4] **60**. 685—700. 19/12. [18/6.] 1919. Dresden.) Byk.

André Beltzer, *Elementare Theorie der Oxydations- und Reduktionserscheinungen.* (Ind. chimique **5**. 247; C. **1919**. III. 171.) Es werden die Begriffe der Oxydation und der Reduktion im eigentlichen und im allgemeinen Sinne entwickelt u. unter Zuhilfenahme der heutigen elektrochemischen Anschauungen elementar dargestellt. (Ind. chimique **6**. 227—29. August. 259—60. Sept. [Juli.] 1919. Paris.) J. Meyer.

W. Herz, *Zur Kenntnis des Molekularvolumens.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 457; **25**. 215; C. **1915**. II. 1230. **1919**. III. 407; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **105**. 171; C. **1919**. III. 5.) Da man aus den Volumverhältnissen der Stoffe bei verschiedenen Tempp. leicht die *Nullpunktsdichten* berechnen kann, so ist es möglich, die Molekularvolumina beim absol. Nullpunkt nach der Gleichung $V_0 = M/d_0$ anzugeben, und mit den aus den Dielektrizitätskonstanten nach der Gleichung $V = (D-1)/(D+2) \cdot M/d$ abgeleiteten (von Änderungen des Druckes, der Temp. oder des Aggregatzustandes unabhängigen) „*wahren Molekularvolumina*" zu vergleichen (V_0 Nullpunktvolumen, M Mol.-Gew., d_0 Nullpunktsdichte, V wahres Molekularvolumen, d Dichte, D Dielektrizitätskonstante). Vf. gibt tabellarische Zusammenstellungen von Berechnungen an einigen KW-stoffen, organischen Säuren, Estern, Alkoholen, auf welche Interessenten verwiesen werden müssen. (Ztschr.

f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 226—30. 1/10. [24/5.] 1919. Breslau. Physik.-chem. Abt. der Univ.) Groschuff.

A. de Hemptinne, *Die chemische Wirkung der dunklen elektrischen Ladung und das Faradaysche Gesetz.* Da bei elektrischen Entladungen mit Bogen oder Funken die Wärmewrkgg. die elektrischen überdecken können, beschränkt sich Vf. auf die dunkle Entladung. Es wird dabei mit Wechselstrom gearbeitet. Von den chemischen Wrkgg. der dunklen Entladung ist besonders die chemische Fixierung des H_2 auf den fl. Dielektricis bemerkenswert; die bei ungesättigten Fetten und Ölen sich ergebende Verminderung der Jodzahl bietet ein gutes Mittel, um die Wrkg. des Stromes abzuschätzen. Bei der ersten Vers.-Reihe, hauptsächlich mit Lebertran, wurde mit App. in Reihenschaltung gearbeitet. Dabei wird vorausgesetzt, daß die gleiche Stromstärke in den verschiedenen in Reihe geschalteten Zellen auch dann vorhanden ist, wenn sie ungleiche oder in verschiedenen Entfernungen befindliche Elektroden enthalten. Der Vers. ergab in bestimmten Grenzen die Richtigkeit dieser Angaben. Um den Einfluß der Spannung bei gleichem Druck des H_2 zu untersuchen, wird eine Reihe von Schalen isoliert übereinander gestellt, die sich in verschiedenen Entfernungen voneinander befinden u. von denen eine jede eine dünne Ölschicht enthält, auf welche die dunkle Entladung wirkt. Die äußere Seite der untersten Schale trägt eine Zinnschicht, die mit dem einen Pole der Energiequelle verbunden ist, während der andere Pol mit dem Zinnbelag oberhalb der obersten Schale kommuniziert. Die ganze Anordnung ist mit einer Gasglocke überdeckt und mit H_2 gefüllt. Als Schichtdicke der Entladung bezeichnet Vf. den Zwischenraum zwischen der Fl.-Oberfläche und dem Boden der unmittelbar darüber befindlichen Glasschale. Für Schichtdicken, die nicht allzuweit voneinander differieren, sind die durch die Einheit der Stromstärke umgesetzten Substanzmengen merklich die gleichen. Mit der Spannung nimmt die umgesetzte Substanzmenge zu. Die umgesetzten Mengen, auf Einheit der Energiemenge berechnet, nehmen mit der Schichtdicke, d. h. mit der Spannung ab. Die Resultate entsprechen einigermaßen dem Verhalten von Elektrolyten bei Serienschaltung. Zur Unters. des Einflusses der Stromdichte werden unterhalb der großen Glasglocke zwei Schalen mit ungleich großen Oberflächen in Serie geschaltet. Für sehr stark verschiedene Stromdichten wächst die umgesetzte Substanzmenge für die Einheit der Stromstärke, wenn die Stromdichte abnimmt. Bei nicht sehr verschiedenen Stromdichten sind dagegen die für die Einheit der Stromstärke umgesetzten Mengen merklich die gleichen. Es werden ferner Schalen mit H_2 von verschiedenem Druck in Reihe geschaltet. Ist das Gas nicht sehr verd., so sind die durch die Einheit der Stromstärke umgesetzten Mengen merklich die gleichen auch für sehr verschiedene Drucke und damit Spannungen. Soweit ein Unterschied wahrzunehmen ist, entspricht die stärkere Umsetzung stets der höheren Spannung. Die für die Einheit der Energie umgesetzte Menge nimmt ab, wenn der Druck wächst. Alles in allem sind bei der Gesamtheit der Verss. die Effekte bei nicht allzu starker Änderung der Bedingungen der Stromstärke proportional, d. h. das Faradaysche Gesetz erscheint in dieser Einschränkung erfüllt. Zur genaueren Prüfung des Faradayschen Gesetzes hat Vf. nicht wie in den bisherigen Verss. mit einer unveränderlichen Oberfläche der Fl., sondern mit einer fortgesetzt erneuten gearbeitet. Die Resultate bestätigten die eben angegebenen bzgl. des Faradayschen Gesetzes und bzgl. des Einflusses des Druckes auf die Energieausbeute. In quantitativer Beziehung erscheint der Stromeffekt etwa 50 mal größer, als er sich nach dem elektrochemischen Äquivalent des H_2 berechnet. In chemisch einfacheren Fällen dürften einfachere Beziehungen zum elektrochemischen Äquivalent zu erwarten sein. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1919**. 161—77. 1/3. 1919. [Juli 1915].) Byk.

A. de Hemptinne, *Das Faradaysche Gesetz und die Wirkung der dunklen*

elektrischen Entladung auf die metallischen Oxyde. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1919**. 161; vorst. Ref.) Die Benutzung organischer Fll. zur Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der dunklen elektrischen Entladung leidet an verschiedenen Übelständen. Einmal werden sie teilweise zersetzt; außerdem ist die Wrkg. nicht streng auf die Elektroden beschränkt. Die Fll. sind ferner mehr oder weniger flüchtig u. verbreiten sich in Tropfenform in der Gasmasse. Von den metallischen Oxyden, die diese Übelstände nicht zeigen, lassen sich einzelne in H_2-Atmosphäre durch dunkle elektrische Entladung reduzieren. Besonders gut eignet sich hierzu PbO_2, das man durch Elektrolyse auf einer Bleiplatte erzeugt. Der Vergleich der Wrkgg. je zweier Oxyde wurde in zwei hintereinander geschalteten App. ausgeführt, deren jeder durch eine besondere Glasglocke bedeckt war. Der Fortschritt der Reduktion wurde mittels eines Hg-Manometers verfolgt, das die Veränderungen des H_2-Druckes maß. Der Vers. zeigt, daß das Verhältnis zwischen der Anzahl der Coulombs, die man anwenden muß, u. dem chemischen Umsatz umso größer wird, bei je niedrigerem Druck man arbeitet, bis zu einer Grenze herab, die den kritischen Druck für den Durchgang der dunklen Entladung darzustellen scheint. Die meisten Verss. wurden bei etwa 10 mm Hg ausgeführt. An Stelle der oxydierten Pb-Platte konnte man auch pulverisiertes Bleisuperoxyd verwenden. Dieser Ersatz ist experimentell bequemer, weil es leichter ist, nach einem jeden Vers. das PbO_2 als die mehr oder weniger veränderte Oxydoberfläche zu erneuern, u. weil der Gebrauch pulverförmiger Substanzen gestattet, die Reduktionserscheinungen verschiedener Metalloxyde oder anderer Substanzen miteinander zu vergleichen. Es wurden Verss. ausgeführt mit Elektroden verschieden großer Oberflächen, mit verschiedenen Schichtdicken der Entladung; es wurde der Einfluß des Gasdruckes untersucht. Wenn man die Verss. mit verschiedenen Gasdrucken ausnimmt, so ergibt sich, daß die Reduktion der Metalloxyde in App. mit Reihenschaltung eine große Analogie mit den Erscheinungen der Elektrolyse darbietet. Doch gilt das nur mit der Einschränkung, daß die Unterschiede in der Entfernung oder im Umfang der Elektrode keine allzugroßen sind. Die Wärmeeffekte, die niemals ganz auszuschalten sind, bewirken dann Unterschiede. Außerdem machen sich Einflüsse der elektrostatischen Kapazität geltend. Zum Vergleich je zweier Oxyde wurde bei niedrigen Drucken und kleiner Schichtdicke gearbeitet, wobei die regelmäßigsten Resultate erhalten wurden. Es wurden miteinander die folgenden Oxydpaare verglichen: PbO_2, MnO_2; PbO_2, HgO; PbO_2, CuO; PbO_2, PbO; PbO_2, NiO; PbO_2, Fe_3O_4; PbO_2, Al_2O_3. Die Metalloxyde zerfallen in drei verschiedene Gruppen, je nachdem sie sich überhaupt nicht reduzieren lassen oder sich nach Art des Bleisuperoxyds reduzieren lassen oder sich halb so schnell reduzieren lassen wie Bleisuperoxyd. Zu diesem letzteren Typus gehören CuO u. PbO. In dem beschriebenen App. wurde im Vergleich mit der Reduktion von PbO_2 auch die Reduzierbarkeit einer Anzahl Chloride, Jodide, Bromide u. anderer Substanzen studiert. Es handelt sich um: Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, $AgCl$, $CuCl_2$, $PbCl_2$, Hg_2Br_2, HgJ_2, KJ, As_2O_3, $SnCl_2$, Sb_2S_3, $KClO_3$, *Hexachlorbenzol*, $CuSO_4$. Die Reduktion von MnO_2, Fe_3O_4 u. CuO wurde im Vergleich zu der von Bleisuperoxyd auch in einer CO-Atmosphäre untersucht. Im wesentlichen wirkt dabei CO ebenso wie H_2. Es soll später über die quantitativen Beziehungen der Verss. zum Faradayschen Gesetz berichtet werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1919**. 249—60. 5/4. 1919.) Byk.

Zwaardemaker und **F. Hogewind**, *Verstäubungselektrizität und Wasserfallelektrizität.* Durch das Zerstäuben eines Flüssigkeitsstrahles, sowie durch den Aufprall eines Strahles wird Elektrizität erzeugt. Der Vorgang wird durch höheren Druck, erhöhte Temp. und Ggw. eines elektrischen Feldes gesteigert. Reines W. gibt keine elektroskopisch wahrnehmbare Zerstäubungselektrizität, wohl aber wenn

es durch so geringe Spuren von Riechstoffen verunreinigt ist, daß sie auf andere Weise nicht nachgewiesen werden können. Die Wasserfallelektrizität wird durch geringe Mengen Riech- oder Geschmack- oder kolloidale Stoffe stark, teils positiv, teils negativ modifiziert. Bei der Unters. einer sehr großen Anzahl organ. u. anorg. Stoffe zeigte sich u. a., daß Indol und Thymol beide Elektrizitätsarten entgegengesetzt beeinflussen. Die meisten Riechstoffe, außer Campher, und Bornylacetat u. den Säuren verstärken, wenn nicht sehr konz., die positive Ladung. Von den Geschmacksstoffen verstärken die Süßstoffe in stärkeren Konzz. Die salzigen, sauren und Bitterstoffe wirken abschwächend mit Ausnahme der kolloidalen Substanzen, die in jedem Falle verstärken. Glykoside, Saponine, Antipyretica und Alkaloide verstärken die Wasserladung bei Zerstäubung. Salz wirkt beim Wasserfall negativ, A. positiv. Im Gegensatz zur Verstäubungselektrizität scheinen sich beim Aufprall die einzelnen Einwirkungen verschiedener Beimengungen zu addieren. Die Lenardsche Theorie erklärt nicht alle Erscheinungen der Wasserfallelektrizität. Beide Elektrizitätsarten sind nahe verwandt, aber nicht identisch. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 398—407. 12/1. 1920. [25/10. 1919.].) Hartogh.

Richard Lorenz, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 12. Die Grenzwerte des molaren Leitvermögens und die Extrapolationsgesetze von Kohlrausch.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 81; C. **1919**. III. 1032.) Die Regel von Ostwald u. Bredig, sowie die Tabelle von Bredig lassen sich auf keine Weise begründen. Die Regel ist ungefähr richtig und kann wohl zur raschen Orientierung verwendet werden, aber nicht für genauere Bestst. Das Verf. von Kohlrausch ist im Prinzip vorzuziehen; Vf. verwendet dabei die beiden Extrapolationsgleichungen $\mu_\infty - \mu = a[S_0]^{1/2}$ und $\mu_\infty - \mu = b[S_0]^{1/3}$. Nach den Beobachtungen von Kohlrausch nähert sich der Gang des Leitvermögens bei sehr starken Verdünnungen, nämlich von 10000 bis zu etwa 100 l, sehr ausgesprochen der ersteren Formel; für Verdünnungen von 100 bis etwa 10 l gilt das $[S_0]^{1/3}$-Gesetz. Die gewöhnlich angewendeten Verdünnungen 32, 64, 128, 256, 512, 1024 fallen daher teils unter das eine, teils unter das andere Gesetz. Dies steht auch in Übereinstimmung mit Ergebnissen, welche früher an den organischen einwertigen Salzen gefunden worden sind. Es muß daher wirklich ein ganz allgemein gültiges Extrapolationsschema vorhanden sein, welches man auf die Form $\mu_\infty - \mu = A[S_0]^n$ bringen kann, worin A u. n mit der Verdünnung allmählich veränderliche Größen sind; die Ermittlung dieser Funktionen auf empirischem Wege macht jedoch Schwierigkeiten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 191—210. 1/10. [24/3.] 1919. Frankfurt a. M., Inst. für physik. Chemie der Univ. und des Physikal. Vereins.) Groschuff.

Richard Lorenz, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 13. Über das Leitvermögen mehrwertiger und mehrstufiger Elektrolyte. Ergänzungen und Berichtigungen.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 191; vgl. vorst. Ref.) Durch Auerbach brieflich darauf aufmerksam gemacht, daß die Abhandlung Nr. 10 (Lorenz, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **106**. 50; C. **1919**. III. 303) an einer Stelle eine sachliche Vereinfachung enthält, die nicht wahrscheinlich ist, sondern nur einen Grenzfall darstellt, gibt Vf. eine Berichtigung u. Ergänzung. Die Schlußfolgerung, daß der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten, der aus einem Stufengemisch besteht, im allgemeinen aus μ/μ_∞ zu klein gefunden werden muß, bleibt jedenfalls bestehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 63—68. 11/12. [26/7.] 1919. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie der Univ. und Physikal. Vereins.) Groschuff.

J. Wallot, *Der senkrechte Durchgang elektromagnetischer Wellen durch eine Schicht räumlich veränderlicher Dielektrizitätskonstante.* In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Emden (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1918**. 417), betreffend

das im Titel genannte Problem, hat sich ergeben, daß auch bei beliebig rascher Änderung des Brechungsexponenten jede Schwächung des Lichtes durch Reflexion im Innern der Schicht ausgeschlossen sein soll. Trotzdem aber soll die Strahlung bei sehr rascher stetiger Änderung des Brechungsexponenten nicht etwa nur in dem durch die FRESNELschen Formeln gegebenen Maße, sondern unter Umständen nahezu total reflektiert werden, und zwar soll diese eigentümliche Totalreflexion an der vorderen Grenzfläche zustande kommen. Vf. rechnet im Anschluß an EMDEN das Problem des senkrechten Durchganges elektromagnetischer Wellen durch eine Übergangsschicht veränderlicher DE. für beliebige Schichtdicken ausführlich durch. Dabei zeigen sich die Folgerungen von EMDEN als nicht haltbar. Vielmehr wird die Strahlung bei genügend großem Gradienten der DE. zweifellos im Innern der Schicht reflektiert, jedoch in keinesfalls höherem Maße, als den FRESNELschen Formeln entspricht. Ob die Strahlung reflektiert wird oder nicht, hängt nur ab von dem Verhältnis der Schichtdicke zur Wellenlänge. Die Schichtdicke, von der ab die Strahlung durch Reflexion ungeschwächt hindurchgeht, kann aus der Literatur entnommen werden. Sollen im entgegengesetzten Grenzfall die FRESNELschen Formeln gelten, so muß die Schichtdicke nicht etwa von der Größenordnung der Wellenlänge, sondern im Vergleich zu dieser klein sein. Bei sehr geringer Schichtdicke sind die FRESNELschen Formeln bereits bis auf Größen zweiter Ordnung richtig, gegen den Fall unstetigen Überganges besteht dann noch der Unterschied, daß das System der verwaschenen Knoten und Bäuche vor der Schicht gegen diese um ein geringes verschoben ist. Besonderer Wert wird auf anschauliche Diskussion der gefundenen Lsg. gelegt. (Ann. der Physik [4] **60**. 734—62. 19/12. [14/7.] 1919. Clausthal im Harz, Physik. Inst. der Bergakademie.) BYK.

P. R. Kögel, *Stereoisomere Umlagerungen und Polymerisation organischer Verbindungen unter dem Einflusse des Lichtes und ihre Konstitution.* Die Acetylen- u. Cyangruppe sind photopolymere Gruppen. Die Methylgruppe mit einer Doppelbindung (Äthylengruppe) ist eine photostereoisomere und photopolymorphe Gruppe. Gleiches gilt von den entsprechenden N-Verbb. Dem Anthracen kommt auf Grund seines Polymerisationsvermögens die orthochinoide Form zu. Die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbb. beruht auf dem Bestreben photostereoisomerer Umlagerung. Die Verteilung der Hauptvalenzen in der stereoisomeren und polymeren Methylgruppe ist die gleiche wie in der pallidogenen Methylgruppe. (Photogr. Korr. **56**. 368—80. Dez. 1919. Beuron.) LIESEGANG.

P. Bruylants und **W. Mund**, *Thermostat für niedrige Temperaturen.* Nach Erörterung der bisherigen Verff., um Thermostaten für Tempp. unterhalb 0° herzustellen, und ihrer Mängel, teilen Vff. ihre Verss. zur Benutzung von Eutekticis zu diesem Zwecke mit. Die eutektischen Tempp. erstrecken sich von —2,9° bis —62°, wobei an den genannten Grenzen die Eutektica $KNO_3 + H_2O$ u. $ZnCl_2 \cdot 4H_2O + H_2O$ stehen. Um die Konstanz der Tempp. zu kontrollieren, die man beim Schmelzen dieser Eutektica erhält, haben Vff. diejenigen, die oberhalb —39° schmelzen, mit einem BECKMANNschen Thermometer schmelzen lassen und den Gang der Temp. beobachtet. Es werden die Zeiten beobachtet, innerhalb deren eine Temperaturänderung um 0,01° eintrat. Sie schwanken zwischen 4 und 20 Minuten. Die Versuchsanordnung war dabei die, daß in einem mit A. oder Ä. gefüllten DEWARschen Gefäß, das durch CO_2-Schnee entsprechend abgekühlt war, ein zylindrisches Gefäß mit dem Eutekticum eintauchte. Nach vollständiger Erstarrung des Eutektikums läßt man das Bad auf eine Temp. etwas oberhalb der Schmelztemp. steigen. Man kann in dieser Weise etwa bei $NaBr \cdot 5H_2O + H_2O$ eine Temperaturkonstanz auf 0,03° während 1½ Stdn. erzielen. Die beste Temperaturkonstanz wird erhalten, wenn man das vollständig erstarrte Gemisch als kompakten Block einer langsamen Schmelzung aussetzt. Bei Eutekticis unterhalb des Hg-F. wurde die Temp. mit

einem Wasserstoffthermometer beobachtet. Die Gemische $ZnCl_2 \cdot 4H_2O + H_2O$ u. $SO_3 \cdot 2H_2O + H_2O$ werden bei tiefen Tempp. sehr viscos und zeigen dann starke Überschmelzung, sind daher für den genannten Zweck nicht gut brauchbar. Die absol. Werte der eutektischen Temp., welche die Vff. gefunden haben, unterscheiden sich vielfach recht stark von den Werten der Literatur. Es scheint außerdem, daß bei tiefen Tempp. der zentrale Teil einer schmelzenden M. sich bei einer Temp. im Gleichgewicht befinden kann, die vom n. F. abweicht. In folgender Tabelle sind für einige Eutektica die gefundenen eutektischen Tempp., sowie ihre Änderungen in etwa 4—5 Minuten angegeben. Dabei wurden zur Herst. der Gemische Handelsprodd. ohne besonderer Reinigung verwendet:

Eutektikum	F.	Temperaturänderung in 5 Minuten
$HNO_3 \cdot 3aq. + H_2O$	—42,28	0
"	—42,25	0
"	—42,21	0
$K_2CO_3 + H_2O$	—36,18	0
"	—36,07	0
$MgCl_2 \cdot 12aq. + H_2O$	—34,75	0,04
"	—34,46	0,02
$HC_2H_3O_2 + H_2O$	—29,34	0,03
"	—29,08	0,07
$NaBr \cdot 5aq. + H_2O$	—27,21	0
"	—27,20	0
$Cu(NO_3)_2 \cdot 9aq. + H_2O$	—26,37	0

Ein Nachteil des Verf. besteht darin, daß die in den Thermostaten eingetauchten App. mechanisch sehr widerstandsfähig sein müssen, um nicht bei der Erstarrung des Eutekticums zertrümmert zu werden. Die Volumausdehnung bei der Erstarrung tritt am meisten bei den oberhalb —25° schmelzenden Eutekticis hervor. Vff. heben hervor, daß sie im Gegensatz zu früher ausgearbeiteten Verff. den Schmelz- und nicht den Erstarrungsprozeß im Thermostaten verwenden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1919**. 113—18. 18/2. 1919. [Juli 1914.] Löwen, Physik.-Chem. Lab. d. Univ.) Byk.

Maurice Prud'homme, *Methode für Grenzwertberechnungen bei physiko-chemischen Erscheinungen.* In vorhergehenden Unterss. (Journ. de Chim. physique **17**. 323; C. **1919**. III. 773) hat Vf. gezeigt, wie sich die kritische Temp. allein aus der Oberflächenspannung berechnen läßt, obgleich die betreffenden physiko-chemischen Gleichungen zwei Variabele enthalten. Dabei ist erforderlich, daß die eine dieser Variabelen dem Grenzwert Null zustrebt. Nach einem entsprechenden Verf. wird jetzt die D. beim absoluten Nullpunkte als Funktion der Temp. bestimmt. Vf. geht dabei von der Regel vom geradlinigen Durchmesser aus und erhält für die gesuchte D. beim absoluten Nullpunkte den Wert $D = 0{,}5\ (d_o + d_o')$, wo d_o sich aus der Gleichung: $T = a - bD$ zu $d_o = \frac{a}{b}$ und d_o' aus der Gleichung: $T^{1,5} = a' - b'D$ zu $d_o' = \frac{a'}{b'}$ ergibt. Die Berechnung der D. beim absoluten Nullpunkt für O_2, C_2H_2, N_2O und mehrere andere Stoffe ergab, daß diese Dichte das Vierfache der kritischen D. ist (vgl. dazu Journ. de Chim. physique **11**. 520; C. **1913**. II. 840). In entsprechender Weise wurde dann der kritische Druck als Funktion der Temp. und die kritische Temp. als Funktion des Dampfdruckes für eine Reihe von Stoffen berechnet. (Journ. de Chim. physique **17**. 377—82. 30/11. [24/5.] 1919. Paris.) J. Meyer.

B. Anorganische Chemie.

P. Bruylants und **J. Michielsen**, *Neues Verfahren zur Atomgewichtsbestimmung des Tellurs.* Das Verf. besteht in einer Präzisionsanalyse von Tellurwasserstoff. Da das Gas sich leicht zers., so kann man seine Komponenten direkt sammeln u. ihr Gewichtsverhältnis bestimmen. Doch ist infolge des großen Unterschiedes der Atomgewichte die direkte Wägung des H_2 nicht genau genug, und Vff. haben sie daher durch eine Wägung von W. ersetzt, in das der H_2 übergeführt wurde. Der Gang der Operationen ist dann der, daß der Tellurwasserstoff in gewogenen Gefäßen zers., der H_2 über Kupferoxyd verbrannt wird, und das gebildete W. in gewogenen Phosphorpentoxydröhren aufgefangen wird. Die Darst. des reinen Tellur wasserstoffs ist eine sehr mühsame, da es sich sehr leicht zers. Das Gas wurde, nachdem alle übrigen Methoden der Literatur geprüft worden waren, durch Elektrolyse von H_2SO_4 mit einer Te-Kathode und einer Pt-Anode bei —15 bis —20° dargestellt. Die Vff. haben dabei eine H_2SO_4 von 15 Volumprozenten verwandt. Das gebrauchte Te besaß kleine Verunreinigungen von Sb u. Se. Als Verunreinigungen des TeH_2 kommen somit außer SO_2 und H_2S noch Selen- und Antimonwasserstoff in Betracht. SO_2 wird von selbst durch Einw. des TeH_2 entfernt, den es oxydiert. Wiederholte Destst. und Sublimationen entfernen leicht H_2S u. H_2Se. Indem man den Vorlauf verwirft, befreit man sich ebenfalls von etwa vorhandenem H_3Sb. Nach einer Dest. und drei Sublimationen erhält man ein grünlichweißes, krystallisiertes Prod., das zu einer schwach gelblichen Fl. schm., die einen guten Tripelpunkt zeigt. Alle Operationen müssen schnell und unter Lichtabschluß ausgeführt werden, um die Zers. des Gases zu vermeiden. Sobald man die gefüllten Zersetzungsgefäße auf Zimmertemp. steigen läßt, bedecken sie sich auf ihrer ganzen Oberfläche mit einem Te-Spiegel. Da die Zers. indes bei gewöhnlicher Temp. nicht vollständig zu sein scheint, so haben Vff. die Röhre auf 200—220° erwärmt. Die Erwärmung geschah in einem elektrischen Ofen allmählich derart, daß die Röhre nach und nach in den Ofen hineingesteckt wurde. So ergibt sich ein merklicher Unterschied in dem Gewicht des H_2 aus der Wägung des W. und der Differenz H_2Te—Te. Wenn auch die Wägung der kleinen Wassermengen eine schwierige Operation ist, so überschreiten die Abweichungen doch die Versuchsfehler, u. Vff. nehmen vielmehr an, daß auch bei 200° die Zers. des TeH_2 noch keine vollständige gewesen ist. Als Atomgewicht des Te finden sie schließlich bei Diskussion ihrer Versuchsresultate 127,8, ein Wert, der mit den übrigen gravimetrischen Atomgewichtsbestst. des Te nicht besonders gut stimmt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1919**. 119—30. 8/2. 1919. [Juli 1914.] Löwen, Physik.-Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

J. J. van Laar, *Über die kritischen Dichten von Wasserstoff, Helium und Neon.* Aus Dampfspannungsbeobachtungen und der VAN DER WAALSschen Formel wird berechnet für Wasserstoff f_c 4,9; γ 0,6094; D_c 0,0287; für Helium γ 0,5433; D_c 0,05978; für Neon γ 0,6271; D_c 0,456. In einem Nachwort wird darauf hingewiesen, daß bei Neon und *Argon* die Berechnungen der At.-Gew. und Mol.-Gew. aus den normalen Gasdd. und den Virialkoeffizienten B bei 0° einerseits und aus den Isothermen für 20 u. 0° andererseits nicht zu den gleichen Ergebnissen führen. Bessere Übereinstimmung wird erzielt bei Zugrundelegung der unter —103° erhaltenen Werte. (Chem. Weekblad **16**. 1557—64. 20/12. [Nov.] 1919. La Tour près Vevey.) HARTOGH.

P. Hulot, *Notiz über eine Reaktion des Kaliumanhydrotellurats.* Bei der Darst. von Kaliumtellurat durch Schmelzen von Te mit KNO_3 entsteht als Nebenprod. das unl. Kaliumanhydrotellurat, $K_2Te_4O_{13}$. Das hierin enthaltene Te kann man durch Reduktion des in W. suspendierten Salzes mit Zn u. HCl als reines, schwarzes

Pulver quantitativ wiedergewinnen. Ebenso verhält sich das Natriumsalz. Das Verf. würde sich auch zur Aufbereitung von Tellurmineralien auf nassem Wege eignen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 33. 5/1. 1920. [2/11. 1919.].) RICHTER.

K. Siebel, *Über die Änderung der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit einer Kalium-Natrium-Legierung beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **60**. 260; C. **1920**. I. 3.) Druckfehlerberichtigung. (Ann. der Physik [4] **60**. 762.) BYK.

C. Matignon und **E. Monnet**, *Umkehrbare Oxydation des Natriumnitrits.* Auf Grund der von ihnen aufgestellten thermochemischen Gleichung:

$$2\,NaNO_2 + O_2 = 2\,NaNO_3 + 45 \text{ Cal.}$$

betrachten die Vff. die Zers. des Natriumnitrats in Nitrit und Sauerstoff als einen umkehrbaren Vorgang. Zum Beweise erhitzen sie $NaNO_2$ in einer Bombe unter 175 Atm. Druck mit Sauerstoff allmählich auf 530° und stellen fest, daß sich das Nitrit fast vollständig in Nitrat verwandelt hat. Durch den hohen Druck wird nur die Geschwindigkeit des Vorganges erhöht. Die Oxydation muß auch bei gewöhnlichem Druck vor sich gehen und kann wahrscheinlich durch Anwendung eines Katalysators so beschleunigt werden, daß sie sich technisch verwerten läßt. Die Oxydation des $Ca(NO_2)_2$ erfolgt selbst unter einem Drucke von 240 Atm. bei 500° ziemlich langsam. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 180—82. 19/1.) J. MEYER.

F. Goudriaan, *Die Natriumzinkate. Gleichgewichte im System Na_2O-ZnO-H_2O.* Um festzustellen, ob die gelatinösen Hydroxyde der Schwermetalle anzusehen sind als feste Phasen von konstanter oder wechselnder Zus. oder als sehr viscose Fll., wurde zunächst mit Hilfe des VAN'T HOFFschen Fonds beispielsweise die Löslichkeitsisotherme von $Na_2O \cdot ZnO \cdot H_2O$ bei 20° bestimmt. Als feste Phasen traten auf ZnO; $Na_2O \cdot ZnO \cdot 4\,H_2O$ u. $NaOH \cdot H_2O$. Das Natriumzinkat bildet sehr inkongruente Lsgg. u. wird in verdünnteren Lsgg. als 1 NaOH in 2 W. zers. unter Abscheidung von ZnO. Das amorphe gelatinöse *Zinkhydroxyd* bildet eine feste Phase von wechselndem Wassergehalt, die nicht von adsorbierten Ionen zu reinigen u. gegen krystallisiertes Hydroxyd metastabil ist. $Zn(OH)_2$ ist unter bestimmten Verhältnissen als krystalline Phase konstanter Zus. erhältlich, aber bei 30° metastabil gegen ZnO.

Zur Herst. des Zinkats wurde 50%ig. NaOH mit 17% ZnO allmählich versetzt und die abgeschiedenen Krystalle unter Luft- und CO_2-Abschluß abgesogen u. auf Ton getrocknet, lange Stäbchen mit stumpfem Ende, schwach doppeltbrechend, werden durch 96%ig. A. hydrolysiert. Das gelatinöse Hydroxyd konnte nicht rein erhalten werden, seine Löslichkeit in NaOH war größer als die des ZnO. Zur Herst. des krystallisierten $Zn(OH)_2$ wurde zu 4,0—0,1-n. KOH gleich konz. $ZnSO_4$ zugetropft, bis selbst beim Umschütteln die Trübung bleibt. Beim Kratzen der Glaswand bilden sich sehr kleine langgestreckte, stabförmige Krystalle, die sich sehr leicht auswaschen lassen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 159—69. 25. Nov. [Juni.] 1919. Delft, Anorg. u. Phys.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HARTOGH.

Georges Chaudron, *Umkehrbare Einwirkung des Wassers auf Molybdän.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit über die Einw. des Wasserdampfes bei höheren Tempp. auf Eisen (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 237; C. **1914**. II. 817) wird hier die Einw. des Wasserdampfes auf metallisches Molybdän untersucht. Die Apparatur wurde dahin vervollständigt, daß die aus Wasserstoff und Wasserdampf bestehende gasförmige Phase unter Zirkulation dauernd auf die festen Stoffe Mo u. MoO_2 einwirken konnte. Es wurde die Gleichgewichtskonstante K zwischen 700 und 1100° bestimmt, indem sowohl vom metallischen Mo, wie auch vom Dioxyd, MoO_2, ausgegangen wurde. Die Ergebnisse waren:

Temp.	K durch Reduktion	durch Oxydation	Temp.	K durch Reduktion	durch Oxydation
700°	0,37	0,39	950°	0,72	0,71
760°	0,43	0,47	985°	0,86	0,87
850°	0,56	0,57	1040°	0,97	1,00
940°	0,56	0,71	1100°	1,12	1,13

Bei der Reduktion stellte sich das Gleichgewicht erheblich schneller ein als bei der Oxydation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 182—85. 19/1. [5/1.].) J. MEYER.

D. Organische Chemie.

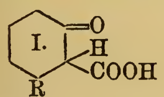
E. Preiswerk, *Über Anomalien bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol.* Der Grund für die leichte Esterifizierbarkeit der Malonsäure gegenüber der nicht zu veresternden Diäthylmalonsäure liegt vermutlich in dem Vorhandensein der leicht beweglichen Methylenwasserstoffatome der ersteren. Obwohl Oxalsäure und Brenztraubensäure keine H-Atome in α-Stellung zum Carboxyl besitzen, sind sie dennoch außergewöhnlich leicht esterifizierbar. Diese Säuren zeichnen sich aus durch starkes Additionsbestreben der Carboxyl-CO-Gruppe, das auf die Beeinflussung durch die Nachbargruppe zurückzuführen ist, während sonst das Additionsvermögen einer Carboxylgruppe im allgemeinen kaum in Erscheinung tritt. Es läßt sich demnach vermuten, daß die Esterbildung primär eine Additionsrk. ist, z. B. im Falle der Oxalsäure:

$$HOOC{-}C\begin{cases}{=}O\\ {-}OH\end{cases} \longrightarrow HOOC{-}C\begin{cases}{-}OC_2H_5\\ {-}OH\\ {-}OH\end{cases} \longrightarrow HOOC\begin{cases}{-}OC_2H_5\\ {=}O\end{cases} + H_2O.$$

Im allgemeinen ist aber bei den organischen Säuren wenig Neigung vorhanden, die CO-Doppelbindung zu lösen. Eine Anlagerung von Alkohol erfolgt deshalb nur, wenn die Additionsfähigkeit der Carboxyl-CO-Gruppe durch die Neigung der α-Wasserstoffatome, sich an O zu fixieren, „zu enolisieren" gesteigert wird:

$$\begin{matrix}R'\\ R\end{matrix}{>}CH{-}C{<}\begin{matrix}O\\ H\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R'\\ R\end{matrix}{>}C{=}C{<}\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix} \xrightarrow{+\,C_2H_5OH} \begin{matrix}R'\\ R\end{matrix}{>}CH{-}C\begin{cases}{-}OC_2H_5\\ {-}OH\\ {-}OH\end{cases}$$

Je beweglicher die H-Atome einer Säure in α-Stellung zum Carboxyl sind, desto leichter wird sie mit Alkohol zum Ester zusammentreten. Chloressigsäure, Cyanessigsäure, Phenylessigsäure sind wesentlich leichter esterifizierbar als Essigsäure selbst. Diäthylmalonsäure, Trimethylessigsäure, Campholsäure liefern mit A. keinen Ester. Die rein aromatischen Säuren, d. h. die Benzoesäure und ihre Kernsubstitutionsprodd. besitzen gemäß ihrer üblichen Schreibweise auch kein H-Atom in α-Stellung zum Carboxyl und sind doch im allgemeinen leicht esterifizierbar. Da aber die H-Atome des Benzolkerns nicht stabilisiert sind, so ist es jedoch durchaus denkbar, daß in der Benzoesäure tatsächlich H in α zum Carboxyl steht. Substituenten, die die Beweglichkeit der H-Atome im Kern erhöhen, werden die Esterifizierbarkeit begünstigen. Steht ein Substituent in o-Stellung zum Carboxyl, so wird die Esterbildung erschwert. Sind beide o-Stellen zum Carboxyl besetzt, so wird kein H-Atom mehr in α-Stellung zum Carboxyl gelangen können; die Esterifizierbarkeit hört ganz auf (vgl. VICTOR MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1580; C. **94**. II. 280). Die o-Substituenten OH, CH_3 oder NH_2 ermöglichen noch geringe Veresterung. Im Sinne der hier entwickelten Auffassung wäre diese Tatsache so zu verstehen, daß diese H-haltigen Gruppen in sehr geringem Maße chinoide Bindung eingehen können, z. B. I.

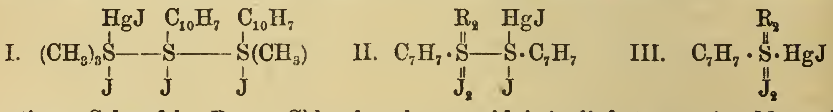


Die katalytische Beschleunigung des Esterifizierungsprozesses durch Mineralsäure wird vom Vf. so aufgefaßt, daß die in alkoh. Lsg. an und für sich geringe Ionisation der organischen Säure durch den Mineralsäurezusatz auf ein Minimum herunter-

gedrückt wird, wodurch die „Enolisierung“ begünstigt ist. Die Dissoziation ist am geringsten dann, wenn das typische Säurewasserstoffatom durch Alkyl substituiert wird. Ein Ester muß demnach eine labilere CO-Doppelbindung enthalten als die zugehörige freie Säure. Dafür spricht z. B. die leichtere Reduzierbarkeit der Ester gegenüber den freien Säuren. An die durch das α-Wasserstoffatom katalytisch beeinflußte CO-Doppelbindung vermag sich aber auch z. B. NH_3 zu addieren. Unter sekundärer Alkoholabspaltung entsteht aus dem zugehörigen Ester das Säureamid. Die Ursache zur Fähigkeit der Amidbildung aus dem Ester ist also dieselbe wie diejenige der Esterbildung aus Säure u. Alkohol. Solche Ester werden also leicht in Amide übergehen, wenn die ihnen zugrundeliegenden Säuren leicht in Ester übergeführt werden können. Diäthylmalonester u. Trimethylessigester liefern z. B. mit NH_3 kein Amid. (Helv. chim. Acta 2. 647—54. [22/9. 1919.] Basel, Wissenschaftl. Lab. der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A.-G.) WEGE.

John Addyman Gardner und **Francis William Fox**, *Chlorpikrin.* I. Teil. die Vff. weisen nach, daß *Chlorpikrin* beim Kochen unter gewöhnlichem Druck langsam in Nitrosylchlorid und Phosgen zerfällt: $CCl_3 \cdot NO_2 = NOCl + COCl_2$. Dies erklärt die abweichenden Beobachtungen, die über die physiologische Wirksamkeit des Chlorpikrins gemacht worden sind, indem sich bei höherer Temp. die Nebenwrkgg. von Phosgen, Nitrosylchlorid u. eventuell von nitrosen Gasen geltend machen. Auch die Beobachtung, daß Chlorpikrin unter gewissen Bedingungen quantitativ zu Methylamin, unter anderen aber zu Ammoniak reduziert wird, erklärt sich so. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1188—94. Okt. [25/8.] 1919. South Kensington, Physiolog. Lab. d. Univ.) POSNER

Prafulla Chandra Rây und **Prafulla Chandra Guha**, *Mercurimercaptidnitrite und ihre Reaktion mit den Alkyljodiden.* Teil VII. *Verbindungen mit Schwefelketten.* Fortsetzung. (Teil VI: Journ. Chem. Soc. London **115**. 548; C. **1919**. III. 819.) Bei der Einw. von Phenylmercaptan auf Quecksilbernitrit war früher unter anderen auch eine Verb. $(C_6H_5)_2S_3Hg$ erhalten worden. Ein analoges Prod., $(C_{10}H_7)_2S_3Hg$, entsteht als einziges bei der Einw. von α-Naphthylmercaptan auf Quecksilbernitrit. Es liefert mit Methyljodid gleichzeitig drei verschiedene Sulfoniumderivate, eine Mono-, Di- und Trisulfoniumverb. Die Trisulfoniumverb. (I.) enthält zwei sechswertige und ein vierwertiges Schwefelatom. Auch die Monosulfoniumverb. und alle anderen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Monosulfoniumverbb. enthalten ein sechswertiges Schwefelatom. Die Einw. von p-Tolylmercaptan auf Mercurinitrit liefert ein Mercaptidnitrit von der Formel $C_7H_7 \cdot S(hg)(HgNO_2) \cdot S \cdot C_7H_7$ oder $C_7H_7 \cdot S(hg) : S(HgNO_2) \cdot C_7H_7$ u. aus p-Chlorphenylmercaptan entsteht eine völlig analoge Verb. Das p-Tolylmercaptidnitrit reagiert mit Methyl- und Äthyljodid unter B. von Mono- (III.) und Disulfoniumverbb (II.) mit sechs-



wertigem Schwefel. Das p-Chlorphenylmercaptidnitrit liefert nur eine Monosulfoniumverb. Außer den beschriebenen Monosulfoniumverbb. sind noch andere bei der Rk. zwischen Äthylsulfid, Mercurijodid u. den höheren oder niedrigeren Homologen des Äthyljodids erhalten worden, und zwar stets Verbb. vom Typus $(C_2H_5)_2S, RJ, HgJ_2$. Es ist schon früher (Journ. Chem. Soc. London **109**. 611; C. **1916**. II. 644) gezeigt worden, daß man die Disulfoverbb. durch direkte Vereinigung der Komponenten z. B. von Äthyldisulfid, Äthyljodid und Mercurijodid synthetisieren kann. Benutzt man aber andere Alkyljodide, so erhält man die entsprechenden Glieder der Reihe mit dem Unterschiede, daß ein Austausch der Alkyle eintritt. So entsteht aus Äthyldisulfid, Quecksilberjodid u. einem Alkyljodid RJ eine Verb.

vom Typus $(C_2H_5)(R)S_2,HgJ_2,RJ$. Ebenso wird aus dem Mercaptidnitrit $(C_2H_5)S\cdot HgNO_2$ mit einem Alkyljodid RJ unter Austausch der Alkyle dieselbe Verb. $(C_2H_5)(R)S_2\cdot HgJ_2,RJ$ erhalten. Bei den Monosulfoniumverbb. ist im Gegensatz hierzu ein Austausch von Alkylen noch nicht beobachtet worden.

Experimentelles. *Verb.* $C_{20}H_{14}S_3Hg = (C_{10}H_7)_2S_3Hg$. Aus α-Naphthylmercaptan in A. und Mercurinitritlsg. Krystalle aus Bzl., F. 198°. Liefert mit Methyljodid beim Erhitzen nebeneinander folgende drei Verbb.: *Trisulfoniumverb.*, $C_{26}H_{32}J_4S_3Hg$ (I.). Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 113°, unl. in Aceton. — *Monosulfoniumverb.*, $C_{12}H_{13}J_3SHg$. Grünlichgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 102°. — *Disulfoniumverb.*, $C_{12}H_{13}J_3S_2Hg = (C_{10}H_7)(CH_3)S_2,HgJ_2,CH_3J$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 93°. — *Monosulfoniumverb.*, $C_{16}H_{21}J_3SHg = C_{10}H_7\cdot SJ_2(C_3H_7)_2$, HgJ. Aus der Verbindung $(C_{10}H_7)_2S_3Hg$ und Propyljodid. Krystalle aus Methylalkohol, F. 106°. — *Verb.* $C_{28}H_{28}O_4N_2S_4Hg_3 = C_7H_7\cdot S(hg):S(HgNO_2)\cdot C_7H_7$. Aus p-Tolylmercaptan in Alkohol und Mercurinitritlsg. Krystalle aus Bzl., F. 127°. Entwickelt mit Salzsäure nitrose Gase. Liefert mit Methyljodid folgende beiden Verbb.: *Disulfoniumverb.*, $C_{16}H_{20}J_4S_2Hg = C_7H_7\cdot S(CH_3)_2J_2\cdot SJ(C_7H_7)HgJ$. Gelblichweiße, krystallinische Schuppen aus Methylalkohol, F. 109°. — *Monosulfoniumverb.*, $C_9H_{13}J_3SHg = C_7H_7\cdot S(CH_3)_2J_2\cdot HgJ$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 121°. Analog entstehen mit Äthyljodid folgende beiden Verbindungen: *Disulfoniumverb.* $C_{18}H_{24}J_4S_2Hg = C_7H_7\cdot S(C_2H_5)_2J_2\cdot SJ(C_7H_7)\cdot HgJ$, F. 120°. — *Monosulfoniumverb.*, $C_{12}H_{19}J_3SHg = (C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot S(C_2H_5)_2J_2\cdot HgJ$, F. 70°. Aus p-Tolylmercaptidnitrit und Propyljodid entsteht nur die *Monosulfoniumverb.*, $C_{13}H_{21}J_3SHg = C_7H_7\cdot SJ_2(C_3H_7)_2\cdot HJ$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 71°. — *p-Chlorphenylquecksilbermercaptidnitrit*, $C_{24}H_{16}O_4N_2Cl_4Hg_3 = ClC_6H_4\cdot S(hg):S(HgNO_2)\cdot C_6H_4Cl$. Aus p-Chlorphenylmercaptan und Mercurinitrit. Krystalle aus Bzl. — *Verb.* $C_8H_{10}ClJ_3SHg = Cl\cdot C_6H_4\cdot S(CH_3)_2J_2HgJ$. Aus vorstehender Verb. und Methyljodid. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 129°. — *Verb.* $C_{10}H_{14}ClJ_3SHg = Cl\cdot C_6H_4\cdot S(C_2H_5)_2J_2\cdot HgJ$. Analog mit Äthyljodid. Gelbes Krystallpulver, F. 64°. — *Verb.* $C_6H_{15}J_3SHg$. Aus Äthylsulfid, Äthyljodid und Mercurijodid beim Erhitzen. Gelbes, krystallinisches Pulver aus Aceton + Ä., F. 110°. — *Verb.* $C_5H_{13}J_5SHg$. Aus Äthylsulfid, Methyljodid und Mercurijodid. Gelbe Krystalle, F. 65—67°. — *Verb.* $C_7H_{17}J_3SHg$. Aus Äthylsulfid, Propyljodid und Mercurijodid, gelbe Krystalle, F. 88—89°. — *Verb.* $C_8H_{19}J_3SHg$. Aus Äthylsulfid, Butyljodid und Mercurijodid. Gelbe Krystalle, F. 72—73°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1148—55. Okt. [12/5.] 1919. Calcutta, Univ. College. Chem. Lab.) POSNER.

Arminius Bau, *Auffallende Ähnlichkeiten in der Form bei Krystallen und Mikroben.* An der Hand von Mikrophotogrammen (1000-fach) berichtet Vf. über Krystalle von *Calciumoxalat*, die von der Form der gewöhnlichen Krystallbildungen derartig verschieden sind, daß sie mit Lebewesen aus der Gruppe der Saccharomyceten u. der Stäbchenbakterien verwechselt werden können. Diese Krystallformen sind entstanden durch Fällung von oxalsäurehaltigen Fll. mit Kalkessig (vgl. Wchschr. f. Brauerei **35**. 31; C. **1918**. I. 669); zum Unterschied von Lebewesen lösen sie sich leicht in mäßig verd. HCl, HNO_3 oder H_2SO_4. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 203—13. Nov. [16/9.] 1919. Bremen.) RAMMSTEDT.

M. Hanriot und **André Kling**, *Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Chloralosen.* (Vgl. HANRIOT, Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 465; C. **1910**. I. 732; HANRIOT, KLING, C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1398. 1596; C. **1911**. II. 133. 197.) Zur Darst. der Dechlorochloralosen verfährt man vorteilhaft so, daß man 1 Tl. Chloralose mit 4 Tln. methylalkoh. Ammoniak 4—6 Stdn. auf 150° erhitzt, den unterhalb 65° eingedampften Rohrinhalt zunächst mit A.-Ä., dann mit Ä. extrahiert und die durch 24-stdg. Stehenlassen geklärten Extraktionsfl. eindampft. Der Rückstand wird durch Zusatz von 1/3 seines Volumens W. von der Haupt-

menge der Chloralose befreit, und die durch Einengen des Filtrats im Vakuum über H_2SO_4 gewonnenen Krystalle werden nach nochmaliger Reinigung aus A.-Ä. der fraktionierten Krystallisation aus CH_3OH unterworfen. Die so rein erhaltenen Dechlorochloralosen liefern mit Benzoylchlorid und NaOH nur Dibenzoylderivate. Bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) entstehen aus den β-Dechlorochloralosen Säuren der gleichen Kohlenstoffzahl und in mehr oder weniger großem Umfange Hydrolysenprodd., die ihrerseits der Oxydation anheimfallen. Durch Behandlung mit 25—50%ig. HCl am Rückflußkühler oder im geschlossenen Rohr werden die β-Dechlorochloralosen zu den entsprechenden Zuckern und Dichloracetaldehyd reduziert, ohne daß jedoch umgekehrt die Synthese aus diesen beiden Komponenten gelungen wäre. In viel besserer Ausbeute (60—70%) als nach dem obigen Verf. werden die Dechlorochloralosen durch direkte Reduktion der Chloralosen mit Aluminiumamalgam in 30%ig. A. bei 55—60° bei neutraler oder saurer Rk. erhalten; man verjagt nach beendigter Rk. den A., löst das schwierig zu filtrierende $Al(OH)_3$ in H_2SO_4 und fällt das Filtrat wieder durch Ammoniak. Das so vom Al befreite Reaktionsprod. liefert durch einfache Extraktion mit A. und Krystallisation aus W. die reinen Dechlorochloralosen. Zu denselben Resultaten führt die Reduktion mit dem Kupfer-Zinkpaar in neutraler oder schwach schwefelsaurer Lsg., mit Zn in H_2SO_4 oder durch Elektrolyse in verd. H_2SO_4, jedoch verläuft die Rk. um so langsamer, je saurer die Lsg. ist. Dagegen werden durch Behandlung mit Aluminiumamalgam in alkal. Lsg. oder durch Natriumamalgam den Chloralosen 2 Atome Cl entzogen und *Bidechlorochloralosen* gebildet. Man versetzt wss. oder wss.-alkoh. 1—2%ig. Lsgg. bei 50—60° mit 3%ig. Natriumamalgam und sorgt durch Zusatz von verd. H_2SO_4 für schwach alkal. Rk.; Ausbeute 30—35%. Bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,15) liefert β-Bidechloroglucochloralose ein Lacton $C_7H_7O_5Cl$, während das α-Derivat hierbei völlig zerstört wird. Verss., auch das letzte Chloratom durch energische Reduktionsmittel, z. B. Na in fl. NH_3, zu entfernen, führten ebensowenig zu definierten Prodd., wie die Einw. von K-Acetat, KCN, Ag_2O und Ag-Acetat auf die Chloralosen, Dechlorochloralosen und Bidechlorochloralosen bei 200°.

β-Dechloroglucochloralose, $C_8H_{12}O_6Cl_2$, Nadeln. F. 156—157° (MAQUENNEscher Block). Ll. in W. u. A. in der Wärme, mäßig in der Kälte. 100 Tle. A. von 95 Vol.-% lösen bei 18° 7,73 g; 100 Tle. W. lösen bei 18° 3,86 g. $[\alpha]_D = -10,57°$ in wss. Lsg. Mol.-Gew. (durch Kryoskopie in W.) 306. — *Dibenzoyl-β-dechloroglucochloralose* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht ein Gemisch von *β-Dechloroglucochloralsäure*, $C_8H_{10}O_7Cl_2$, mit ihrem Lacton, das aus Bzl. in Nadeln vom F. 129—130° krystallisiert und nicht getrennt werden kann. Dieses Gemisch liefert mit überschüssigem wss. NH_3 *β-Dechloroglucochloralsäureamid*, $C_7H_9O_5Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. Perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 161—162°, l. in A., swl. in W. Wird durch salpetrige Säure wieder in das unreine Lacton verwandelt. — *α-Dechloroglucochloralose.* Nadeln aus A. oder Ä. F. 165°. 100 Tle. W. lösen bei 15° 4,84 Tle.; löslicher in A. u. Ä. $[\alpha]_D = +9,96°$ in wss. Lsg. *Dibenzoyl-α-dechloroglucochloralose.* F. 146°. Auch durch Einw. von verd. HNO_3 wird die α-Dechloroglucochloralose zu CO_2 und Harzen oxydiert. — *β-Dechlorogalaktochloralose*, $C_8H_{12}O_6Cl_2$. F. 96°. Wird durch Umkrystallisieren aus Chlf. in eine Modifikation vom F. 133° verwandelt, die durch Umlösen aus W., Ä. oder CH_3OH nicht wieder auf den F. 96° gebracht werden kann. 100 Tle. W. von 15° lösen 7,505 Tle. $[\alpha]_D = -29,20°$ in wss. Lsg. *Dibenzoyl-β-dechlorogalaktochloralose.* F. 116°. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht nur Schleimsäure. — *β-Dechloroarabinochloralose*, $C_7H_{10}O_5Cl_2$. Krystalle, F. 88—89°. Kann unter vermindertem Druck destilliert werden. 100 Tle. W. von 15° lösen 15,076 Tle.; löslicher in w. W., A. u. Ä. $[\alpha]_D^{15} = -19,72°$. *Dibenzoylderivat*, F. 90,5°. Bei der

Oxydation mit HNO_3 entsteht in geringer Menge *β-Dechloroarabinochloralsäure*, $C_7H_8O_6Cl_2$. Krystalle aus h. W., F. 215°, wl. in k. W. Als Nebenprod. scheint Trioxyglutarsäure zu entstehen. — *β-Bidechloroglucochloralose*, $C_8H_{13}O_6Cl$. Nadeln, F. 166°, l. in W., A. und Ä. 100 g W. lösen bei 28° 1,55 g. Das Drehungsvermögen ist sehr gering. Bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht ein krystallisiertes Dibenzoylderivat vom F. 146°. — *α-Bidechloroglucochloralose*. Nadeln, F. 168°, l. in W., A. und Ä. 100 g W. lösen bei 28° 3,62 g. Das Drehungsvermögen ist sehr gering. Dibenzoylderivat, F. 149°. — *Lacton* $C_7H_7O_6Cl$. Konnte nicht krystallisiert erhalten werden. $C_7H_7O_6Cl \cdot N_2H_4$. Aus der w. wss. Lsg. des Lactons durch Hydrazinhydrat. Weiße Nadeln aus Essigester, F. 170°. (Ann. de Chimie [9] **12**. 129—50. Sept.-Okt. 1919.) RICHTER.

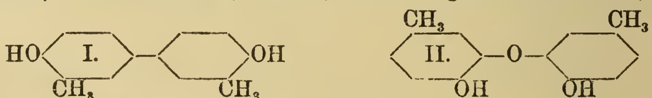
Em. Bourquelot, M. Bridel und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese der Cellobiose mit Hilfe von Emulsin.* Es werden Verss. angeführt, nach denen in wss. Lsg. von 30 und 50% Glucose unter Einw. von Emulsin außer Gentiobiose ein weiterer Zucker von höherem Drehungsvermögen, wahrscheinlich Cellobiose, gebildet wurde, ferner der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1016; C. **1919**. III. 601) beschriebene Versuch in Ggw. von Glykol. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **21**. 129 bis 132. 15/2.) SPIEGEL.

Walter Schoeller, Walter Schrauth und **Walter Essers**, *Bemerkung zur Veröffentlichung von H. H. Schlubach, betreffend die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumalkyle.* Bemerkung zu der Arbeit H. H. SCHUBLACHs (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1911; C. **1919**. III. 1046) unter Hinweis auf die Arbeit der Vff. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2864; C. **1913**. II. 1657). In dieser Arbeit der Vff. wird gezeigt, daß Kohlenoxyd mit alkoh. Quecksilberacetat bei Zimmertemp. glatt unter B. des Acetatquecksilberameisensäureesters reagiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 62—63. 17/1. 1920. [1/12. 1919.].) PFLÜCKE.

F. Gonsalez und **E. Moles**, *Über die Synthese des Kohlenoxysulfids durch elektrische Funken.* (Journ. de Chim. physique **17**. 409—14. — C. **1919**. III. 781.) J. MEYER.

Fr. Fichter und **Franz Ackermann**, *Zur Kenntnis der elektrochemischen Oxydation des Phenols und der Kresole.* (Vgl. FICHTER, STREKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2003; C. **1914**. II. 764 u. FICHTER, BRUNNER, Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 281; C. **1916**. II. 899.) Unterwirft man *Brenzcatechin* in schwefelsaurer Lsg. an Bleisuperoxydanoden der elektrochemischen Oxydation, so verläuft der Versuch verschieden, je nachdem ohne oder mit Diaphragma gearbeitet wird; in ersterem Fall veranlaßt die Bleikathode Reduktionswirkungen. — Oxydationsverss. ohne Diaphragma. Der App. bestand aus einem Glasbecher, an dessen Wandung die Bleianode liegt, oder aus einem Bleibecher; anodische Stromdichte 0,02 Amp./qcm. Kathode: zentral angeordneter Bleikolben. Die Elektrolyse wurde bis zum Verschwinden des Brenzcatechins fortgesetzt. Neben CO_2 und CO findet man regelmäßig etwas flüchtige Säuren (*Buttersäure*) und *Bernsteinsäure* (aus 5,5 g Brenzcatechin 1,14 g). Ohne Diaphragma wird also das eigentliche Oxydationsprod., Maleinsäure oder Fumarsäure an der Kathode zu Bernsteinsäure reduziert. — Bei der Oxydation von Brenzcatechin mit Diaphragma wurden nur untergeordnete Mengen flüchtige Säure, die aber keine Spur von Buttersäuregeruch aufwies, erhalten. Das Reaktionsprod. bestand aus *Fumarsäure* (KEMPF erhielt Maleinsäure, vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 329; C. **1911**. I. 1821). — *Oxyhydrochinon* ergab, in demselben App. oxydiert, *Bernsteinsäure*, dagegen keinen Buttersäuregeruch. — Die Frage, ob bei der *elektrochemischen Oxydation des Phenols* hauptsächlich die p-Stelle angegriffen wird, oder ob das primäre Hauptprod. Brenzcatechin ist, das aber rasch weiter oxydiert wird, suchten Vff. auf verschiedenen Wegen zu lösen. 1. Das Verhältnis der Oxydierbarkeit von *Hydrochinon* und *Brenzcatechin* wurde durch ihre Reduktionspotentiale gemessen. Aus allen Potentialmessungen ist der

Schluß zu ziehen, daß das Verhältnis Brenzcatechin : Hydrochinon, das am Ende der Elektrolyse in der Lsg. vorliegt, nichts aussagen kann über das Verhältnis, in dem die beiden Isomeren entstehen. Denn das Brenzcatechin wird sofort nach seiner B. weiteroxydiert, und nur in saurer Lsg. kann eine geringe Konz. davon neben einer höheren von Hydrochinon erhalten bleiben. — 2. Best. der CO_2-Ausbeute. Die Verss. gründeten sich auf folgende Überlegung: Brenzcatechin gibt bei der elektrochemischen Oxydation viel mehr CO_2, als Hydrochinon. Bestimmt man die CO_2-Ausbeute aus Phenol unter denselben Umständen, so kann man daraus auf das Mengenverhältnis der beiden Dioxybenzole schließen. Die Summe der CO_2-Ausbeuten aus Brenzcatechin u. Hydrochinon war fast genau gleich der CO_2-Ausbeute aus Phenol. Man kann daraus schließen, daß bei der Phenolelektrolyse gleichviel Brenzcatechin u. Hydrochinon entstehen. — 3. Direkte Best. des Hydrochinons. Früher (l. c.) wurde ein Ausbeutemaximum für Hydrochinon bei einer Stromdichte von 0,0025 Amp./qcm beobachtet. Die Verss. wurden wieder aufgenommen u. ergänzt durch gleichzeitige Best. der Diphenole u. des CO_2. Sobald die Stromdichte so weit gestiegen ist, um die Oxydation überhaupt zu ermöglichen, so wächst die Ausbeute an Hydrochinon und erreicht dann ihr Maximum. Bei weiterer Steigerung wird auch das Hydrochinon zerstört unter B. von CO_2. — Die *flüchtigen Fettsäuren aus Brenzcatechin.* Es wurde beobachtet, daß der Geruch nach Buttersäure regelmäßig bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols auftritt, sobald man ohne Diaphragma arbeitet, daß er aber stärker bei der Elektolyse des Brenzcatechins zu bemerken ist. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren ist indes sehr klein. Man kann die Ausbeute durch Erhöhung der Konz. des Brenzcatechins auf das Anderthalbfache steigern; die Konz. der H_2SO_4 hat keinen Einfluß. Es handelt sich keineswegs um reine Buttersäure, sondern um ein Gemisch mit höheren und niederen Homologen. Aus Hydrochinon wird Buttersäure nicht erhalten, sie ist also ein für Brenzcatechin charakteristisches Elektrolysenprod. Sie verdankt ihre B. der Oxydation eines ersten Reduktionsproduktes des Brenzcatechins. An gut präparierten Bleikathoden, rascher an platinierten Pt-Kathoden verbrauchte Brenzcatechin elektrolytisch entwickelten H u. wurde zu *Cyclohexanol* reduziert. Letzteres liefert tatsächlich bei der elektrolytischen Oxydation an PbO_2-Anoden nach Buttersäure riechende Fettsäuren. — In den hochsiedenden Anteilen der Diphenole konnte auf die Ggw. von *Tetraoxybiphenylen*, ferner von halbseitigen Äthern der Diphenole, $HO\cdot C_{12}H_8\cdot O\cdot C_{12}H_8OH$, geschlossen werden. — *Elektrochemische Oxydation des o-Kresols.* o-Kresol wurde in n. H_2SO_4 bei einer anodischen Stromdichte von 0,0025 Amp./qcm in einem Bleitopf ohne Diaphragma mit 135,3 Amp.-Stdn. oxydiert. Aus der wss. Lsg. ließ sich *Toluhydrochinon* ausziehen. Ferner wurde *o-Dikresol* (I.) isoliert; Krystalle aus Toluol; F. 161°; wl. in W., ll. in A. und Ä.; gibt mit $FeCl_3$ einen grünen Nd.; wird von konz. H_2SO_4 blaugrün gelöst. — *Diacetat,* Krystalle aus A.; F. 135,5°. Isohomobrenzcatechin konnte nicht gefaßt werden. — *p-Kresol* liefert bei der elektrochemischen Oxydation *Toluhydrochinon*, *Hydrochinon*, *p-Dikresol* (F. 153—153,5° aus Benzol). — *p-Kresoldiacetat*, Nadeln aus A.; F. 88°; sll. in organischen Mitteln, wl. in W.



Ferner wurde eine *Verb.* $C_{14}H_{14}O_3$ (*2,2'-Dioxy-5,5'-dimethylphenyläther*) (II.), isoliert (Blättchen aus wss. A.; F. 196°; l. in Alkali). — *2,2'-Diacetoxy-5,5'-dimethylphenyläther*, $C_{18}H_{18}O_5$; Nädelchen aus A. (sll.); F. 111—112°. Der Toluhydrochinon entstammt sicher der Beimengung vorhandenen m-Kresols. (Helv. chim. Acta **2**. 583 bis 599. 1/10. 1919. [26/9. 1918.] Basel, Anorg. Abt. chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis der m-Anisyltellurverbindungen. Di-m-anisyltellurid*, $C_{14}H_{14}TeO_2$, erhalten durch Einw. von Tellurdibromid auf m-Anisylmagnesiumjodid, darauffolgender Überführung in das Dibromid u. Reduktion mittels Methylmagnesiumjodids zum Tellurid zwecks Reinigung; schwach gelblich gefärbtes Öl vom Kp.$_{34-36}$ 247—252°. *Di-m-anisyltelluroniumdichlorid*, $C_{14}H_{14}O_2TeCl_2$, durch Einleiten eines trockenen Cl-Stromes in eine äth. Lsg. des Tellurides; feine verfilzte Nädelchen vom F. 162—163°; ll. in Bzl., Toluol u. Xylol beim Erwärmen, in CS_2 u. Chlf.; wl. in CCl_4, CH_3OH u. C_2H_5OH; unl. in Bzn. *Di-m-anisyltelluroniumdibromid*, $C_{14}H_{14}O_2TeBr_2$, Nadeln vom F. 185—186°; ll. in Bzl., Toluol u. CS_2 bei gewöhnlicher Temp., beim Erwärmen ll. in Xylol u. Chlf.; wl. in CCl_4; unl. in Bzn., CH_3OH u. C_2H_5OH. *Di-m-anisyltelluroniumdijodid*, $C_{14}H_{14}O_2TeJ_2$, goldorange gefärbte Blättchen oder Nädelchen vom F. 167—168° unter Zers. nach Sinterung von 163° ab, ll. in Bzl., Toluol, Xylol, CS_2 u. Chlf., wl. in CH_3OH u. C_2H_5OH, etwas ll. in CCl_4; wl. in Bzn. beim Erwärmen. *Di-m-anisyltelluroniumoxyd*, $(m\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)_2TeO = C_{14}H_{14}TeO_3$, erhalten durch Übergießen des Dibromids mit NH_3 u. Erwärmen in harziger Form; amorpher Körper vom F. ca. 90° (sintert schon bei 69°); l. in Bzl., Toluol u. Xylol; ll. in Chlf.; unl. in Bzn. *Di-m-anisylmethyltelluroniumjodid*, $(m\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot J$, wurde nicht krystallinisch erhalten, ll. in Chlf. — *Quecksilberhaloiddoppelsalze des Di-m-anisyltellurides* $(m\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4)_2Te, HgHlg_2$. *Das Jodid*, $C_{14}H_{14}O_2TeHgJ_2$, aus dem Tellurid und Quecksilberjodid in A., gelbe Nadeln vom F. 122—123°; *Bromid*, $C_{14}H_{14}O_2TeHgBr_2$, Nadeln vom F. 114—115° unter Zers.; *Chlorid*, $C_{14}H_{14}O_2TeHgCl_2$, weiß amorph, F. gegen 89°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1989—92. 8/11. [16/9.] 1919. Prag.) PFLÜCKE.

Wilhelm Henry Gough und **Jocelyn Field Thorpe**, *Asymmetrischer Ersatz in der m-Reihe. I. Teil.* Bei der Rk. zwischen Dihalogenverbb. und Cyankalium werden gewöhnlich beide Halogenatome gleichzeitig ersetzt, und es entsteht auch bei Ggw. ungenügender Mengen von Cyankalium nur das Dinitril, indem ein entsprechender Anteil der Dihalogenverb. unverändert bleibt. Bei der symmetrischen Stellung der Bromatome war für die drei *Xylylenbromide* (*ω,ω'-Dibromxylole*) ein gleiches zu erwarten. Für die o- und p-Verb. ist dies auch der Fall. Hier läßt sich auch bei Anwendung ungenügender Cyankaliummengen kein Bromnitril erhalten. Im Gegensatz hierzu liefert *m-Xylylenbromid* in guter Ausbeute das *ω-Brom-m-tolylacetonitril*, u. das Dinitril läßt sich nur durch sehr langes Erhitzen erhalten. Die Verdünnung des Cyankaliums ist ohne Einfluß auf den Verlauf der Rk., und der asymmetrische Ersatz läßt sich nur in der m-Reihe verwirklichen.

Experimentelles. *ω,ω'-Dibrom-o-xylol* liefert mit 1 Mol. Cyankalium in sd., verd. A. nur o-Phenylendiacetonitril neben unverändertem Ausgangsmaterial. — *ω,ω'-Dibrom-p-xylol* verhält sich analog. — *ω,ω'-Dibrom-m-xylol* liefert mit 1 Mol. Cyankalium in sd., verd. A. nur *ω-Brom-m-tolylacetonitril*, $C_9H_8NBr = C_6H_4 \cdot (CH_2Br)^1(CH_2 \cdot CN)^3$. Farblose, bewegliche Fl. Kp.$_{18}$ 140—141°. Kp$_{756}$ 220—221° unter geringer Zers. Wird weder durch konz., sd. Salzsäure, noch durch starke Kalilauge verändert. Reagiert mit Kupferoxyd schon bei gewöhnlicher Temp. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tief rotbraune Lsg., die gelatinös erstarrt u. mit W. ein gelbes Pulver liefert. — *m-Xylylendiacetonitril*. Aus ω,ω'-Dibrom-m-xylol durch sehr langes Kochen mit Cyankalium in verd. A. (KIPPING, Journ. Chem. Soc. London **53**. 41). Die Angaben über die Darst. im „BEILSTEIN“ sind irrtümlich; sie stammen nicht von KIPPING, sondern von ODDO (Gazz. chim. ital. **23**. II. 338) und ergeben kein m-Xylylendiacetonitril, sondern nur ω-Brom-m-tolylacetonitril. ω-Brom-m-tolylacetonitril liefert mit frisch gefälltem Silberhydroxyd nebeneinander folgende beiden Verbb.: *ω,ω'-Dihydroxy-m-xylol*, $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2OH)_2^{1,3}$. Kp.$_{13}$ 154—159°. F. 47°. Liefert bei der Oxydation Isophthalsäure. — *ω-Hydroxy-m-tolylacetonitril*, $C_9H_9ON = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^1(CH_2OH)^3$. Kp.$_{13}$ 145°. Farbloses, an-

genehm riechendes Öl. Bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar. — *ω-Hydroxy-m-tolylessigsäure*, $C_9H_{10}O_3$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot COOH)^1(CH_2OH)^3$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit starker Salzsäure. Aus ω-Brom-m-tolylacetonitril mit 50%ig. Schwefelsäure im Rohr bei 150°. Farblose Platten aus verd. Salzsäure. F. 128°. Ll. in A., Ä. und h. W. — *ω-Äthoxy-m-tolylacetonitril*, $C_{11}H_{13}ON$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^1(CH_2OC_2H_5)^3$. Aus ω-Brom-m-tolylacetonitril mit Natriumäthylatlsg. zuerst bei gewöhnlicher Temp. (8 Stdn.) und dann beim Kochen (1 Stde.) Farbloses, bewegliches Öl. $Kp._{18}$ 161—162°. Der gewöhnliche Stickstoffnachweis mit metallischem Natrium versagt bei dieser Verb. — *ω-Cyan-m-methylbenzylmalonsäureäthylester*, $C_{16}H_{19}O_4N$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^3CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. Aus Natriummalonsäureester in A. u. ω-Brom-m-tolylacetonitril beim Kochen. Öl. $Kp._{18}$ 201—203°. — *ω-Cyan-m-methylbenzylmalonsäure*, $C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^3CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. Aus vorstehendem Ester durch schwaches Erwärmen mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge. Krystallinisches Pulver. Verliert schon beim Erhitzen mit Lösungsmitteln CO_2. — *β,ω-Cyan-m-tolylpropionsäure*, $C_{11}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^3CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus vorstehender Säure beim Kochen mit W. Farblose Platten aus HCl-haltigem W. F. 148°. — *β,ω-Carboxy-m-tolylpropionsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$ = $C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)^3CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus vorstehender Säure in konz. Schwefelsäure (2 Stdn.), Verdünnen und Kochen (3 Stdn.). Nadeln aus verd. A. F. 132°, ll. in A., wl. in W. u. Ä. K-Salz. Platten aus W. — Ca-Salz. Unl. in h. W. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1155—64. Okt. [3/9.] 1919. South Kensington. Imp. College of Science and Technology.) Posner.

Cyril Norman Hinshelwood, *Die Oxydation von Phenolderivaten.* Angeregt durch die Beobachtung, daß Phenol in wss. Lsg. leicht und vollständig von Permanganat oxydiert wird, während Pikrinsäure sehr viel beständiger ist, hat Vf. eine Reihe von Phenolderivaten in dieser Hinsicht untersucht. Die einzelnen Ergebnisse sind im Original in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Setzte man für *Pikrinsäure* sowohl den relativen Betrag der Oxydation, als auch die relative Beständigkeit des Benzolringes = 1,00, so wurden folgende Werte gefunden:

	Betrag d. Ox.	Beständ. d. Ringes		Betrag d. Ox.	Beständ. d. Ringes
Phenol	> 500	< 0,002	*2,5-Dinitrophenol* .	3,09	0,324
Salicylsäure . . .	> 500	< 0,002	*2,4,6-Trinitro-m-kresol*	0,118	8,5
Nitrophenole . . .	> 250	< 0,004			
2,6-Dinitrophenol .	7,4	0,135	*Trinitromethylnitroaminophenol* .	0,073	13,8
2,4-Dinitrophenol .	0,40	2,50			

Während Phenol und seine Mononitro- und Carboxylderivate sehr unbeständig gegen Permanganat sind, haben die schwerer substituierten Verbb. beträchtliche Beständigkeit erlangt. Ein bestimmter Zusammenhang zwischen Beständigkeit und Ionisation besteht nicht. Die Unbeständigkeit des Phenols macht dessen wahre aromatische Konstitution unwahrscheinlich und spricht für die tautomere Ketoform oder die Oszillationsformel. Schwere Substitution würde die Tautomerisation hindern. Dies würde die autokatalytische Rk. erklären, die bei den Dinitrophenolen beobachtet worden ist. Die gelben Lsgg. dieser Verbb. werden durch mäßige Mengen von Schwefelsäure entfärbt. Dies kann auf Zurückdrängung der chinoiden Ketoform zurückgeführt werden. Beim Fortgang der Oxydation tritt die Schwefelsäure in Rk., u. die Ketoform kann wieder erscheinen. Daher die Beschleunigung. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1180—88. Okt. [22/7.] 1919. Oxford. Balliol College.) Posner.

H. Wieland und **K. Roth**, *Weitere Untersuchungen über Derivate des vierwertigen Stickstoffs.* Es wird die Anlagerung von NO, NO_2 und Triphenylmethyl an Diphenylstickstoffoxyd (vgl. Wieland, Offenbächer, Ber. Dtsch. Chem. Ges.

47. 2113; C. 1914. II. 530) und an dessen Derivv. untersucht u. ein Parallelismus zwischen Diarylstickstoffoxyden und NO_2 festgestellt. — Die Rk. zwischen Diphenylstickstoffoxyd und NO führt zu p-Nitrodiphenylnitrosamin und Diphenylnitrosamin, vermutlich auf folgendem Wege:

$$(C_6H_5)_2NO + NO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2N(O)\cdot NO \longrightarrow (C_6H_5)_2\cdot N\cdot NO_2 \longrightarrow$$
$$O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5 \text{ und } O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5 + (C_6H_5)_2N(O)\cdot NO \longrightarrow$$
$$O_2N\cdot C_6H_4N\cdot(NO)\cdot C_6H_5 + (C_6H_5)_2N\cdot OH,$$

dieses liefert beim Zerfall Diphenylamin, das weiterhin auf diese Weise nitrosiert wird. Als Stütze dieser Anschauung dient der Rk.-Verlauf bei Zusatz von Diphenylamin, bezw. Di-p-tolylamin: alsdann bleibt die B. des Nitronitrosamins aus, dafür entsteht Diphenyl-, bezw. Ditolylnitrosamin. Die Einw. von NO auf Di-p-tolylstickstoffoxyd verläuft, da die p-Stellen besetzt sind, anders; das erwartete o-Nitroditolylamin war nicht aufzufinden; dem Prod. der Rk. $C_{14}H_{14}ON + NO \longrightarrow C_{14}H_{14}O_2N_2$ wird vorläufig die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{O_2N}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}{>}C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ zuerteilt. Aus Diphenylstickstoffoxyd und NO_2 entsteht hauptsächlich Bis[-p-nitrophenyl]-stickstoffoxyd, vermutlich nach dem Schema:

$$(C_6H_5)_2NO + NO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2N(O)\cdot NO_2 \longrightarrow O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot C_6H_5 \longrightarrow$$
$$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(O)\cdot C_6H_5 \longrightarrow O_2N\cdot C_6H_4\cdot NO(C_6H_5)\cdot NO_2 \longrightarrow$$
$$(O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot OH \longrightarrow (O_2N\cdot C_6H_4)_2\cdot NO.$$

Die Einw. von NO_2 auf Di-p-tolylstickstoffoxyd (angewendet in Form seiner Vorstufe Di-p-tolylhydroxylamin) führt nur zu o,o'-Dinitroditolylamin. Die Reduktion des Bis-[p-nitrophenyl]-stickstoffoxyds durch Phenylhydrazin führt zum orangegelben $(O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot OH$, das ausgesprochenen Säurecharakter besitzt. Sein Phenylhydrazinsalz ist orangegelb und wird als Additionsprod. aufgefaßt, die Salze der Alkalien und des Ammoniaks dagegen zeigen intensiv dunkelblaue Farbe, sie werden kaum hydrolytisch gespalten und sind wohl chinoid zu formulieren, z. B.:

$$NaO\cdot ON:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}{>}C:N(O)\cdot C_6H_4\cdot NO_2;$$

im Einklang hiermit steht die von HANTZSCH und HEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 493; C. 1919. I. 940) vertretene Formulierung der Polynitrodiphenylamine. Bis-[p-nitrophenyl]-stickstoffoxyd vereinigt sich mit 1 Mol. Triphenylmethyl zu $(O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$, dessen Struktur durch die Reduktion, die zu p,p'-Diaminodiphenylamin und Triphenylcarbinol führt, bewiesen wird. Die Umsetzung von Triphenylmethyl mit Diphenylstickstoffoxyd verläuft in komplizierter Weise; das einzige faßbare Prod. hat die Konst. $(C_6H_5)_2N\cdot O\cdot C^{(1)}(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C^{(4)}(C_6H_5)_3$, bewiesen durch katalytische Hydrierung, bei der Diphenylamin und $HO\cdot C^{(1)}(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C^{(4)}(C_6H_5)_3$ (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4714; C. 1905. I. 366) entstehen. Diphenylstickstoffoxyd geht unter dem Einfluß von Mineralsäuren, gelegentlich auch spontan in äth. Lsg., in Diphenylamin u. Chinonaniloxyd (vgl. K. H. MEYER, BILLROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1476; C. 1919. III. 994) über, wahrscheinlich nach dem Schema:

$$2(C_6H_5)_2NO \longrightarrow (C_6H_5)_2N\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot C_6H_5 \longrightarrow$$
$$(C_6H_5)_2NH + O:C_6H_4:N(O)\cdot C_6H_5.$$

Die Beständigkeit der Diarylstickstoffoxyde nimmt ab vom Bis-p-nitrophenyl- über das Dinitrophenyl- zum Di-p-tolylstickstoffoxyd.

N,N-Diphenylhydroxylamin. An der Darst.-Vorschrift von WIELAND u. ROSEEU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 496; C. 1912. I. 899) bringen die Vff. einige kleine Änderungen an; Einzelheiten s. im Original. — *Diphenylstickstoffoxyd.* Man behandelt die Lsg. von 10 g reinem N,N-Diphenylhydroxylamin in 60 ccm absol. Ä. bei —5° mit Silberoxyd (Darst. s. WIELAND, OFFENBÄCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2114; C. 1914. II. 530) und dampft die Fl. bei 20° im Vakuum ein (wenn

nötig, impft man den Rückstand durch eine in Ä.-CO_2-Kältemischung erstarrte Probe), den Krystallbrei versetzt man mit Gasolin und wäscht mit stark gekühltem Ä.-Gasolin. Krystalle aus w. CH_4O, F. 64°; das ganz reine Präparat hält sich in äth. Lsg. 24 Std. — Leitet man unter Eiskühlung in die Lsg. von 6 g Diphenylstickstoffoxyd in 60 ccm absol. Ä. NO_2-freies NO, bis die Lsg. orangefarben geworden ist (1—1½ Stdn.), verdrängt NO durch CO_2 und läßt stehen, so scheidet sich *p-Nitrodiphenylnitrosamin*, $C_{12}H_9O_3N_3$ ab, gelbe Krystalle aus Chlf., F. 133°. Die Mutterlauge liefert *Diphenylnitrosamin*, $C_{12}H_{10}ON_2$, Krystalle aus Lg., F. 66,5°. — *Di-p-tolylnitrosamin*, $C_{14}H_{14}ON_2$, Krystalle aus A., F. 102°.

Verb. $C_{50}H_{39}ON = (C_6H_5)_2N\cdot O\cdot C^{(1)}(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C^{(4)}(C_6H_5)_3$. Man läßt in einer CO_2-Atm. zu einer Lsg. von 10 g *Hexaphenyläthan* (Ä.-Verb.) in 40 ccm Bzl. unter Eiskühlung eine gesättigte äth. Lsg. von 6 g Diphenylstickstoffoxyd fließen, dampft im Vakuum ein, fällt die äth. Lsg. des Rückstandes mit A. und erhält nach langwieriger Reinigung Krystalle aus Ä. oder Bzn., F. 160° (Zers.), wl. in PAe., A., Eg., Essigester, leichter in Ä., l. in Chlf., Bzl., Pyridin; in reinem Zustand an der Luft haltbar; liefert bei der katalytischen Reduktion der äth. Lsg. mit Pd-Schwarz u. H_2 Diphenylamin u. das *Carbinol des p-Benzhydryltetraphenylmethans*, $C_{38}H_{30}O = HO\cdot C^{(1)}(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C^{(4)}(C_6H_5)_3$, farblose Krystalle aus Eg., F. 210—215°; rein mit äth. HCl dargestelltes Chlorid schm. bei 225° und liefert bei der Reduktion in äth. Suspension mit H_2 und Pd-Schwarz *p-Benzhydryltetraphenylmethan* (vgl. Ullmann, Borsum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2877; C. **1902**. II. 1115; Gomberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3914; C. **1903**. I. 84), Krystalle aus Bzl.-Gasolin, F. 221°. Aus *N,N-Di-p-tolylhydroxylamin*, dargestellt in Anlehnung an die Vorschrift von Wieland und Roseeu (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1118; C. **1915**. II. 398), wird in äth. Lsg. bei Ggw. von geglühtem Na_2SO_4 im Kältegemisch durch Ag_2O Di-p-tolylstickstoffoxyd, $C_{14}H_{14}ON = (CH_3\cdot C_6H_4)_2NO$, gewonnen, granatrote Nadeln aus Ä. + Gasolin, F. 59—60°; das Absorptionsspektrum zeigt Banden mit den Maxima bei 526 und 570 $\mu\mu$; hält sich nur 3 Stdn. unverändert; wird von angesäuerter KJ-Lsg. glatt zu *Di-p-tolylamin*, F. 79°, reduziert, das auch bei der Selbstzers. entsteht. Beim Einleiten von reinem NO in eine eisgekühlte äther. Lsg. von Di-p-tolylstickstoffoxyd entsteht eine *Verb.* $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (Formel s. o.), hellgelbe Nadeln aus A., F. 93°, ll. in Ä. und Bzl., weniger in A.; reduziert nicht ammoniakalische Ag-Lsg., gibt die Liebermannsche Rk., gibt mit Diphenylamin + H_2SO_4 Blaufärbung, macht aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei. — Di-p-tolylhydroxylamin, gelöst in wasserfreiem Ä. + Bzl. gibt mit einer Lsg. von 2 Mol. NO_2 in Ä. + Bzl. im Kältegemisch *o,o'-Dinitrodi-p-tolylamin*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, zinnoberrote Nadeln aus Bzl., F. 192—193° (Zers.).

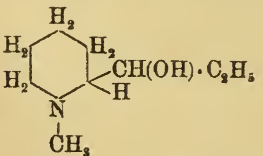
Bis-[p-nitrophenyl]-stiekstoffoxyd, $C_{12}H_8O_5N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2NO$, aus Diphenylstickstoffoxyd, gelöst in Bzl. + Ä., und 3 Mol. NO_2 in Bzl. + Ä. im Kältegemisch; zur praktischen Darst. löst man 5 g N,N-Diphenylhydroxylamin in 20 ccm Bzl. u. 40 ccm Ä. und läßt im Kältegemisch eine ebensolche Lsg. von 2,5 g NO_2 langsam hinzufließen. Bildet dunkelrote, sehr haltbare Krystalle, F. 109° (Zers.), l. in 30 Tln. Chlf., 50 Tln. Essigester, 300 Tln. Bzl., zeigt Absorptionsbanden mit Maxima bei 515 und 550 $\mu\mu$; wird von verd. Laugen und Mineralsäuren zers.; die alkoh. Suspension wird von $SnCl_2$ und konz. HCl in der Kälte zu *N,N-Bis-[p-nitrophenyl]-hydroxylamin* rednziert, in der Wärme entsteht *p,p'-Diaminodiphenylamin*, F. 158°. Bei der Reduktion der äther. Suspension durch Phenylhydrazin unter Eiskühlung bildet sich das *Phenylhydrazinsalz* des *N,N-Bis-[p-nitropheuyl]-hydroxylamins*, $C_{18}H_{17}O_5N_5$, orangefarbene Prismen, F. 126° (Zers.), das durch verdünnte Säure in freies N,N-Bis-[p-nitrophenyl]-hydroxylamin, $C_{12}H_9O_5N_3$, übergeht. Dieses bildet dunkelorangefarbene Krystalle von stahlblauem Oberflächenglanz aus A., F. 90° (Zers.), in organischen Solvenzien leichter l. als sein Stickstoffoxyd, in das es durch

Schütteln der äther. Lsg. mit Ag_2O übergeht; wird von Laugen oder Ammoniak mit tiefblauer Färbung aufgenommen unter B. von chinoiden *aci*-Nitrosalzen, die durch Ag_2O nicht oxydiert werden. — *Bis-[p-nitrophenyl]-nitramin*, aus Bis-[p-nitrophenyl]-stickstoffoxyd Chlf., und NO unter Eiskühlung; Krystalle, gibt LIEBERMANNsche Rk., sowie Blaufärbung mit Diphenylamin + H_2SO_4; macht aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei und geht beim Umkrystallisieren aus Essigester in *p,p'-Dinitrodiphenylamin*, F. 213—215°, über (vgl. LELLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 827). — *N,N-Bis-[p-nitrophenyl]-O-triphenylmethylhydroxylamin*, $C_{31}H_{23}O_5N_3$ = $(O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$, aus *Triphenylmethyl* in Bzl. und Bis-[p-nitrophenyl]-stickstoffoxyd in Ä. unter Eiskühlung in CO_2-Atm., hellgelbe Täfelchen aus Pyridin, F. 180° (Zers.), l. in Bzl. und h. Nitrobenzol; liefert, suspendiert in Ä., bei der Hydrierung mit Pd-Schwarz und H_2 *p,p'-Diaminodiphenylamin*, F. 156° u. *Triphenylcarbinol*, Krystalle aus A., F. 162°. — Diphenylstickstoffoxyd geht beim Schütteln mit 2-n. Salzsäure über in Diphenylamin und *Chinonaniloxyd*, $C_{12}H_9O_2N$, hellbraune Nadeln oder Prismen aus Essigester, F. 142°, ll. in A., Bzl., Chlf., weniger in Essigester, schwer in Ä., wird von starken wss. Mineralsäuren und von h. Natronlauge gelöst; die Eg.-Lsg. wird durch Zn-Staub zu *p-Oxydiphenylamin* reduziert, das durch Behandlung seiner äther. Lsg. mit Ag_2O *Chinonanil*, F. 98°, liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 210—30. 14/2. 1920. [22/12. 1919.] München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) ILBERG.

Kurt Heß und **Wilhelm Weltzien**, *Über das asymmetrische dreiwertige Stickstoffatom. IV. Mitteilung: Die Widerlegung des Ladenburgschen Isoconiins.* (3. Mitteilung s. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 129; folgendes Ref.) LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2486. **40**. 3734; C. **1906**. II. 888. **1907**. II. 1749) gewann von dem Methyl-α-picolylalkin ausgehend auf synthetischem Wege ein mit dem natürlichen Coniin isomeres *Isoconiin*, das sich von jenem durch seinen um 2—4° höheren Drehungswert unterschied, in allen anderen Eigenschaften aber mit ihm übereinstimmte. Durch Erhitzen auf 300° soll das Isoconiin in das natürliche d-Coniin übergehen. Die Isomerie wird von LADENBURG durch die Annahme eines asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms erklärt. Gegen die Verschiedenheit des Isoconiins und des d-Coniins bestehen Bedenken. Die Vff. haben daher die LADENBURGschen Angaben nachgeprüft. Die Darst. des synthetischen Prod. erfolgte mit einer kleinen Abänderung nach den Angaben LADENBURGs. Bei der Reduktion des aus Acetaldehyd und α-Picolin bereiteten Methyl-α-picolylalkins mit HJ und rotem Phosphor wurden bis zu 63% α-Allylpyridin erhalten. Auf die Ggw. dieser Verb. in dem Reduktionsprod. hat schon LADENBURG aufmerksam gemacht; es scheint ihm aber der hohe Gehalt an Allylderivat entgangen zu sein; denn bei der Behandlung mit Zinkstaub, die LADENBURG zur Entfernung des Jods nach der Reduktion mit HJ ausführte, und die die Vff. vermeiden, sind größere Mengen Allylpyridin reduziert worden. Da bei der nachfolgenden Reduktion mit Na u. A. zum dl-Coniin eine totale Reduktion der Allylgruppe nicht erfolgt, haben die Vff. das bei der Einw. von HJ gewonnene Reduktionsprod. der katalytischen Hydrierung unterworfen und die vollständige Reduktion der Allylgruppe zur Propylgruppe erreicht. Da eine Reduktion des Pyridinringes auf diesem Wege nicht erfolgt, wurde das Propylpyridin mit A. und Na behandelt. Das so gewonnene dl-Coniin wurde mit d-Weinsäure gespalten und das d-Coniinbitartrat bis zum konstanten Drehwert aus W. umkrystallisiert. Das Bitartrat und das Platinchloriddoppelsalz des synthetischen d-Coniins stimmten in ihren Schmelzpunkten und Drehwerten mit den entsprechenden Salzen des natürlichen d-Coniins überein, dagegen weisen die aus den weinsauren Salzen in Freiheit gesetzten Basen eine Verschiedenheit in dem Drehungsvermögen auf. Das synthetische Präparat zeigt $[\alpha]_D$ = +19,01°, das natürliche in Übereinstimmung mit früheren

Beobachtungen $[\alpha]_D = +15,21^0$. Das Ergebnis der Vff. stimmt mit dem LADENBURGs überein. Man darf annehmen, daß das synthetische Präparat eine Verunreinigung enthält, die den höheren Drehwert hervorruft. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch das Experiment bestätigt. Indem die Vff. das Methyl-α-picolylalkin zum α-Pipecolylmethylalkin reduzierten, dieses in das dl-Coniin überführten und letzteres mit Hilfe von d-Weinsäure in die optisch aktiven Komponenten zerlegten, haben sie ein d-Coniin dargestellt, das optisch mit dem natürlichen d-Coniin übereinstimmt. Das LADENBURGsche Isoconiin existiert nicht. Bei der von LADENBURG ausgeführten angeblichen Umlagerung des „Isoconiins" in d-Coniin scheint die Verunreinigung zerstört worden zu sein. — Die experimentellen Einzelheiten der Wiederholung der LADENBURGschen Synthese von d-Coniin sind im Original einzusehen. — *dl-Coniin.* Man erhitzt α-Pipecolylmethylalkin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150—170° im Rohr und kocht das erhaltene jodwasserstoffsaure Salz der dem Alkin entsprechenden Jodbase in wss. Lsg. mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure. $Kp._{18}$ 56—60°. — *d-Coniin.* Man gibt zu dl-Coniin eine wss. Lsg. von d-Weinsäure und zerlegt das sich ausscheidende d-Coniinbitartrat. $[\alpha]_D^{17}$ des synthetischen Präparats $= +14,96^0$; $[\alpha]_D^{19}$ der natürlichen Base $= +15,21^0$. — *d-Weinsaures d-Coniin.* Krystalle aus W.; F. 50—53°; $[\alpha]_D^{17} = +20,06^0$ (in absol. A.; 0,2015 g Salz aus synthetischer Base in 1,4553 g Lsg.), $= +19,96^0$ (in absol. A.; 0,2407 g Salz aus natürlicher Base in 1,5009 g Lsg.). — *$PtCl_4$-Salz.* F. 169—170°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 139—49. 14/2. 1920. [15/12. 1919.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Kurt Heß, *Über das asymmetrische dreiwertige Stickstoffatom.* III. Mitteilung. *Über das Dihydromethylisopelletierin und das d,l-Methylconhydrin (Dihydromethylconhydrinon).* (II. Mitteilung s. HESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1622; C. **1919**. III. 883.) In dem Methylisopelletierin und dem dl-Methylconhydrinon liegen zwei diastereoisomere Verbb. vor, deren Isomerie durch das V. eines asymm. Kohlenstoffatoms und eines asymm. dreiwertigen Stickstoffatoms bedingt ist. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die Beobachtung bestätigt, daß bei der Überführung der obigen Ketone in die entsprechenden Alkohole (s. nebensteh. Formel),

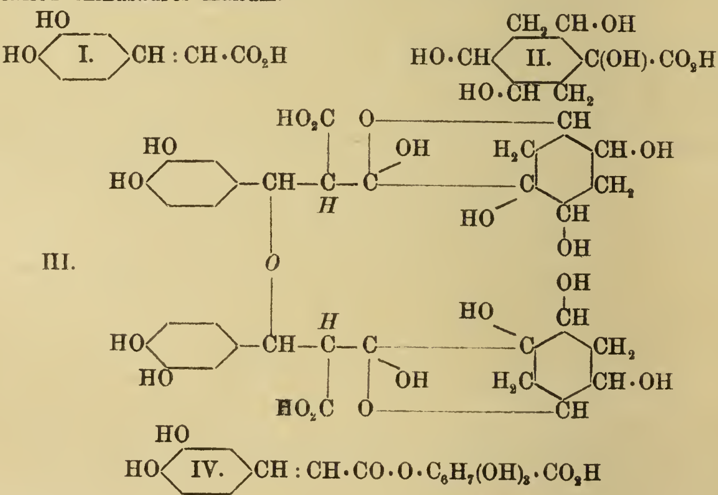


das *Dihydromethylisopelletierin* und das *Dihydromethylconhydrinon* (*dl-Methylconhydrin*) vier verschiedene Racemverbb. entstehen. Hiermit ist gleichzeitig der Beweis erbracht, daß entgegen der früheren Annahme die Carbonylgruppe keinen Einfluß auf die sterische Anordnung der Verbb. ausübt. Methylisopelletierin wird bei Zimmertemperatur mit Natriumamalgam unter B. von zwei Aminoalkoholen reduziert, die sich in Form ihrer Jodmethylate und Pikrate trennen lassen. Die Reduktionsprodukte des dl-Methylconhydrinons sind schon früher durch Methyliereng des 1-α-Piperidylpropan-1-ols mit Formaldehyd und Ameisensäure dargestellt worden. Die scharfe Trennung der beiden stereoisomeren Formen wird jetzt durchgeführt, wobei sich beide durch gut krystallisierende Jodmethylate und Pikrate charakterisieren lassen. Bei der Reduktion der vier isomeren Hydramine mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht ein und dasselbe dl-Methylconiin. Hiernach bleibt eine Abhängigkeit der Stickstoffisomerie von der Sauerstoffgruppe in der Form einer Carbonyi- oder Oxygruppe noch erkennbar. In dieser Abhängigkeit scheint die Ursache für die Existanz der beiden Reihen von Isomeren zu liegen. — *α-Dihydromethylisopelletierin*, $C_9H_{19}ON$. Neben dem β-Dihydromethylisopelletierin aus Methylisopelletierin in W. mit $2^1/_2{}^0/_0$ig. Natriumamalgam. Fl. von der Konsistenz des Glykols; $Kp._{15}$ 101—106°. Gibt mit Halogenwasserstoffsäuren u. Platinchlorwasserstoffsäure keine krystallisierten Salze.

— *Pikrat.* Ölig. — *Jodmethylat.* Aus der Base und CH_3J in absol. A. Krystalle aus absol. A.; F. 176°. — *m-Nitrobenzoylester*, $C_{16}H_{22}N_2O_4$. Aus der Base und m-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin. Schwerflüssiges, rötlichgelbes Öl; $Kp._{17}$ ca. 220°. — *β-Dihydromethylisopelletierin*, $C_9H_{19}ON$. $Kp._{15}$ 115—120°. Ist nicht ganz frei von der isomeren α-Base erhalten worden. — *Pikrat.* Prismen aus A.; F. 123 bis 124°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{22}ONJ$. Aus der Base und CH_3J in A. Würfel aus absol. A.; F. 176—177°; in A. weniger l. als das Jodmethylat der α-Base. — *m-Nitrobenzoylester.* Öl; verkohlt beim Vers., es zu destillieren. — Beide Basen geben beim Erhitzen mit HJ (D. 2,0) und rotem Phosphor im Rohr auf 125—135° dl-Methylconiin. — Das *α-Propionylpyridin* wird zweckmäßig nach den Angaben von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 4234; C. **1902**. I. 207) dargestellt, indem man α-Picolinsäureester und Propionsäureester mit Natriumäthylat kondensiert und das Reaktionsprod. der Ketonspaltung unterwirft. Man erhält ein vollkommen einheitliches Material in ca. 45% Ausbeute. — Aus dem Propionylpyridin erhält man durch Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Platin die beiden stereoisomeren *1-(α-Piperidyl)-propan-1-ole.* Man trennt beide Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. — *α-Form.* F. 98—99°; ist in Ä. schwerer l. als die β-Form. — *β-Form*, $C_8H_{17}ON$. F. 67—68°; das früher erhaltene Präparat war nicht rein. — *α-dl-Methylconhydrin*, *α-Dihydromethylconhydrinon*, $C_9H_{19}ON$. Aus der α-Form des 1-(α-Piperidyl)-propan-1-ols mit Formaldehyd und Ameisensäure. Narkotisch riechende Fl.; $Kp._{16}$ 97—99°. — *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_8N_4 + C_2H_5 \cdot OH$. Stäbchen aus A.; F. 79—80°, verliert dem Krystallalkohol im Vakuum. — *Jodmethylat.* Aus der α-Base und CH_3J in A. Lanzettförmige Krystalle aus A.; F. 178—179°. — *m-Nitrobenzoylester*, $C_{16}H_{22}O_4N_2$. Schwerflüssiges, rötlichgelbes Öl. — *β-dl-Methylconhydrin*, *β-Dihydromethylconhydrinon*, $C_9H_{19}ON$. Aus der β-Form des 1-α-Piperidylpropan-1-ols mit Formaldehyd u. Ameisensäure. Narkotisch riechende Fl.; $Kp._{15}$ 91—101°. — *Pikrat.* Würfel und Tafeln aus A.; F. 133—134°. — *Jodmethylat.* Aus der β-Base u. CH_3J in A. Prismen aus A.; F. 174°. — *m-Nitrobenzoylester.* Öl. — Beide Basen geben beim Erhitzen mit HJ und rotem Phosphor im Rohr auf 125—135° dl-Methylconiin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 129—39. 14/2. 1920. [15/12. 1919.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Karl Freudenberg, *Über Gerbstoffe.* III. *Chlorogensäure, der gerbstoffartige Bestandteil der Kaffeebohnen.* (II. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1238; C. **1919**. III. 269.) Aus der Tatsache, daß Chlorogensäure durch KOH in äquimolekulare Mengen Kaffeesäure (I.) und Chinasäure (II.) zerlegt wird, bei der Spaltung mit h. verd. Mineralsäuren aber außerdem CO_2 und ein nicht krystallisierendes Spaltstück entstehen, folgerte GORTER (LIEBIGS Ann. **358**. 327; **359**. 217; Arch. d. Pharm. **247**. 184; LIEBIGS Ann. **379**. 110; C. **1908**. I. 867. 1470. **1909**. II. 372. **1911**. I. 989), daß je 1 Mol. Chinasäure u. Kaffeesäure unter Wasseraustritt zu *Hemichlorogensäure*, $C_{16}H_{18}O_9$, zusammentreten u. 2 Mol. dieser hypothetischen Verb. unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O (in der Formel kursiv gedruckt) die Chlorogensäure (III.) bilden. Hiermit steht nun nicht im Einklang, daß die Chlorogensäure auch durch Schimmelpilze und, wie der Vf. fand, durch Tannase zu Kaffeesäure und Chinasäure aufgespalten wird. Da außerdem gefunden wurde, daß die Säure $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält, fällt der Unterschied zwischen Hemichlorogensäure und Chlorogensäure fort, und die letztere erscheint als ein Depsid der Kaffeesäure mit der Chinasäure (IV.). Das bei der Einw. von Mineralsäuren entstehende CO_2 stammt nach Kontrollverss. aus der Kaffeesäure; das undefinierbare Nebenprod. rührt von *3,4-Dioxystyrol* her. GORTERS *Pentaacetylhemichlorogensäure*, die jetzt als *Pentaacetylchlorogensäure* zu bezeichnen ist, beweist die Ggw. von 5 OH-Gruppen; der Vers. von GORTER, ein sechstes OH durch $CH_3 \cdot MgJ$ nachzuweisen, besitzt keine Beweiskraft. Die Pentaacetylverb. verliert durch Anilin oder

K-Acetat in h. A. oder durch h. 20%ige Essigsäure 2 Acetylgruppen, die nach Annahme Gorters und des Vfs. an den Hydroxylen der Kaffeesäure haften, so daß das Carboxyl der Kaffeesäure die Bindung mit der Chinasäure vermittelt, deren Konst. noch aufzuklären ist. Entgegen den Angaben von Gorter gibt eine Lsg. der Chlorogensäure in wss. Bicarbonat mit $KMnO_4$ ebenso wie die Kaffeesäure sofortigen Farbenumschlag in Grün. Die Farbrk., mit deren Hilfe Gorter das V. von Chlorogensäure in zahlreichen Pflanzen nachgewiesen haben will, die aber, wie schon Charaux (Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 292; C. **1910**. II. 1667) fand, auch der Kaffeesäure eigentümlich ist, dürfte auf der B. von Dioxystyrol und seinen Umwandlungsprodd. beruhen. Chlorogensäure und unzers. Kaffeeauszug geben keine Fällung mit verd. Gelatinelsg. Beim Erwärmen mit 10%ig. Gelatinelsg. u. nachherigem Abkühlen gibt die Säure jedoch ebenso wie *p-Oxybenzoesäure*, *Protocatechusäure*, *Gallussäure* u. *Pyrogallolcarbonsäure* eine zähe, weiße Abscheidung. In 0,5%ig. Gelatinelsg. zeigen Pyrogallolcarbonsäure, *Kaffeesäure*, *Salicylsäure* u. *p-Oxybenzaldehyd* eine opalisierende Trübung, bevor sie auskrystallisieren, *Gallussäuremethylester*, *Protocatechualdehyd*, *Pikrinsäure*, *Maclurin* u. *Gambircatechin* geben dagegen wie die eigentlichen Gerbstoffe eine Fällung. Nach dem Ausfall der Leimrk. kann daher nicht über die Zuteilung einer Substanz zur Klasse der Gerbstoffe entschieden werden. Auf Grund ihrer Konst. steht die Chlorogensäure in naher Beziehung zu den Gerbstoffen. Der vermeintliche „*Kaffeegerbstoff*" ist aus der Literatur zu streichen. Ob die in anderen Pflanzen angetroffenen „Kaffeegerbsäuren" Chlorogensäure enthalten, ist fraglich. Der nach Hlasiwetz (Liebigs Ann. **142**. 219) in der Kaffeegerbsäure angeblich enthaltene Zucker war hauptsächlich chinasaures Kalium.



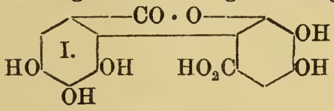
Zur Darst. der Chlorogensäure werden scharf getrocknete u. im Vakuum über P_2O_5 auf 100° erhitzte Kaffeebohnen mit k. W., das mit Toluol durchgeschüttelt ist, erschöpft; den zum dicken Sirup eingeengten Auszug vermischt man mit absol. A. bis zum Auftreten einer öligen Abscheidung, die durch verd. A. eben wieder in Lsg. gebracht wird. Man läßt je 24 Stdn. bei Zimmertemp. und bei 0° krystallisieren, verd. mit dem gleichen Vol. 50%ig. A., krystallisiert das ausgeschiedene Kalium-Kaffeinsalz mehrmals aus wenig 50%ig. A. und dann wiederholt aus W. um und schüttelt die Lsg. des Salzes in wenig w. W. mit w. Chlf. aus, solange dieses Kaffein aufnimmt. Beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fällt die Chlorogensäure aus. Ausbeute ca. 1% des lufttrocknen Kaffees. Verliert unter

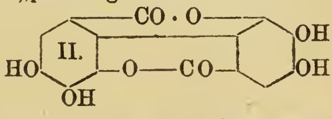
14 mm bei 110° $^1/_2H_2O$. Das Ca-Salz verliert bei 115° unter 12 mm über P_2O_5 14—15 °/₀ W. Das wasserfreie Salz, $CaC_{32}H_{24}O_{18}$, ist schwefelgelb u. wird durch W. wieder fast farblos. Zum fermentativen Abbau wurde eine Lsg. der Säure in wenig W. mit $Sr(OH)_2$-Lsg. bis zur beginnenden Gelbfärbung versetzt, das ausgeschiedene Sr-Salz durch W. in Lsg. gebracht, und die Fl. mit Tannase bei 40° aufbewahrt. Durch Ausäthern wurden 80 °/₀ der berechneten Menge Kaffeesäure gewonnen. Die im Vakuum eingedampfte wss. Lsg. wurde mit H_2SO_4 u. Aceton von Sr und Tannase befreit, die Reste von Chlorogensäure u. Kaffeesäure wurden auf gewachsener Tonerde niedergeschlagen, und das Filtrat zur Abscheidung der Chinasäure im Vakuum eingeengt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 232—39. 14/2. 1920. [24/12. 1919]. Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

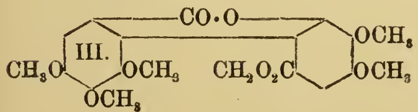
E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Maximilian Nierenstein, *Das Tannin der Knoppergallen.* Die *Knoppergallen* sind die durch Cynips calicis auf den unreifen Eicheln von Quercus cerris, Qu. pedunculata und Qu. sessiliflora hervorgebrachten Gallen. LÖWE (Ztschr. f. anal. Ch. **13**. 46), der die einzige Unters. über das *Knopperntannin* veröffentlicht hat, hält dasselbe für identisch mit dem Galläpfeltannin. Das ist jedoch, wie die vorliegende Arbeit zeigt, nicht der Fall. Es wurde gefunden, daß Knopperntannin bei der Hydrolyse außer Dextrose nicht wie das Galläpfeltannin Gallussäure, sondern hauptsächlich *Ellagsäure* (II.) liefert. Methyliertes Knopperntannin liefert bei der Hydrolyse ein Gemenge teilweise methylierter *Luteosäuren* (I.), das durch weitere Methylierung in *Pentamethylluteosäuremethylester* (*Lacton des 2-Hydroxy-3,4,4',5',6'-pentamethoxydiphenyl-6,2'-dicarbonsäure-6-monomethylesters*) (III.) übergeht. Das Molekül des Knopperntannins besteht also aus Dextrose u. Luteosäure, welch letztere vorherrscht. Dies bestätigt zusammen mit anderen Beobachtungen die Ansicht, daß einige stickstoffhaltige Galloylderivate den gallenerzeugenden Parasiten als Nahrung dienen und gleichzeitig zur B. der „pathologischen" Tannine führen.







Experimentelles. *Knopperntannin.* Darst. Aus fein pulverisierten, mit Chlf. oder s-Tetrachloräthan entfetteten Knoppergallen durch Extraktion mit Aceton und Fällung mit PAe. Hellfarbiges, amorphes Pulver, das bis 300° weder schm., noch sich zers., l. in A., Aceton, Essigester, Eg. und W., unl. in Bzl., PAe. und Chlf. Sehr hygroskopisch. Die Lsgg. geben mit $FeCl_3$ grünblaue Färbungen. Die wss. Lsg. fällt Alkaloide und Gelatine und wird von Caseinogen quantitativ absorbiert. Mol.-Gew. 1628—1758 (in Aceton oder A.). $[\alpha]_D^{17} = +31,8$ bis $+36,2°$ in A., $+8,4$ bis $+11,8°$ in Aceton und $+28,6°$ in W. für 5°/₀ig. Lsgg. Liefert bei der Hydrolyse mit 5°/₀ig. Schwefelsäure 6—7°/₀ Dextrose und 72—85°/₀ *Ellagsäure* (II.). Bei der Methylierung mit Diazomethan in Ä. liefert das Knopperntannin ein *methyliertes Knopperntannin.* Farbloses, amorphes Pulver aus A. + W. Ohne bestimmten F. l. in A., Aceton, Chlf. und s. Tetrachloräthan, unl. in W. und PAe. Mol.-Gew. 1822—1912 (in A. oder Aceton). $[\alpha]_D^{16} = +4,2°$ (in A.), $+6,8°$ (in Aceton), $+16,2°$ (in Chlf.) und $+28,2°$ (in s. Tetrachloräthan) für 0,5°/₀ig. Lsgg. Liefert bei der Hydrolyse mit 10°/₀ig., alkoh. Kalilauge ein Gemisch von Tri- und Tetramethylluteosäuren, aus

dem durch weitere Methylierung mit Diazomethan in Ä. *Pentamethylluteosäuremethylester*, $C_{20}H_{20}O_{9}$ (III.), entsteht. Nadeln aus A. F. 109—111°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1174—80. Oktober [22/8.] 1919. Bristol, Biochem. Lab. der Univ.) POSNER.

D. H. Wester, *Untersuchungen über den Ureasegehalt inländischer Saaten.* (Vgl. Chem. Weekblad **16**. 1442; C. **1920**. I. 177.) Zahlreiche Samen inländischer Pflanzen enthalten mehr oder weniger Urease, besonders viel der Goldregen, Geranium molle, Lupinen u. Vicia silvatica. Sie scheint aber nicht ein charakteristischer Bestandteil einzelner Familien zu sein, da sich nahe verwandte Arten ganz verschieden verhalten. Die gleichzeitig untersuchten exotischen *Canavaliabohnen* enthielten mindestens dreimal soviel Urease als die Sojabohne. (Chem. Weekblad **16**. 1548 bis 1551. 20/12. [Nov.] 1919. Haag, Chem. Lab. d. Höh. Kriegsschule.) HARTOGH.

D. H. Wester, *Untersuchung des Ureasegehalts verschiedener Sorten Sojabohnen.* Eine große Anzahl zum Teil sehr alter Proben aus dem Hamburger und Haarlemmer Kolonialinstitut wurde untersucht. Fast alle Sorten waren sehr gehaltreich, am wenigsten einige aus Deutschland und Kamerun stammende Saaten. (Chem. Weekblad **16**. 1552—56. 20/12. [Nov.] 1919. Haag, Chem. Lab. der Höh. Kriegsschule.) HARTOGH.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Fritz Schanz, *Wirkungen des Lichts verschiedener Wellenlänge auf die Pflanzen.* Vf. hat seine Verss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **36**. 619; C. **1919**. I. 865; Umschau **23**. 628; C. **1920**. I. 15) fortgesetzt u. erweitert. Auch diese neuen Verss. zeigten, daß sich mit der Lichtart die Gestaltung der Pflanze ändert, u. zwar werden die Pflanzen umso höher, je mehr ihnen vom kurzwelligen Ende des Spektrums her das Licht entzogen wird; nach Blau zu nimmt die Größe wieder ab. — Die Farbe der Blüten wird umso blasser, je mehr man den Pflanzen das kurzwellige Licht entzieht; so erklärt sich die Erscheinung, daß im Hochgebirge die Farben der Blüten viel gesättigter sind als in der Tiefebene. Ob die Blüten unter rotem, gelbem, grünem oder blauem Lichte sich entwickelt haben, hatte keinen auffälligen Einfluß auf ihre Farbe. — Der Einfluß des Lichtes auf bunte Laubblätter ist am schönsten an Blättern zu sehen, die in ihrer Oberhaut rote Farbstoffe enthalten. Werden rotblättrigen Salatpflanzen die Strahlen bis λ 320 $\mu\mu$ entzogen, so verschwindet ein großer Teil der roten Färbung. Bei Entzug bis λ 380 $\mu\mu$ verschwindet alles Rot; auch unter farbigen Gläsern bleibt dieser Salat vollständig grün. Ähnliche Resultate erzielte Vf. bei Celosia Thomsoni u. bei der roten Begonie. Die Wrkg. läßt sich, wie weitere Verss. zeigten, umkehren. Die roten Farben in der Oberhaut dieser Pflanzen werden also durch das ultraviolette Licht erzeugt. — Nach Verss. an jungen Blutbuchenpflanzen scheint es dem Vf., als ob der rote Farbstoff bei den Blutbuchen einen Lichtschutz ausübt. — Nach Verss. an Buschbohnen, Saubohnen u. Kartoffeln, die im Dunkeln gezogen waren, wurde festgestellt, daß sie bei Überführung in rotes Licht schneller ergrünten als im Freilicht, es muß also im Freilicht ein Faktor vorhanden sein, der das Ergrünen verzögert. Nach der Versuchsanordnung des Vfs. können dies nur die Strahlen am Ende des Ultravioletts sein. — In Holland benutzt man zum Antreiben der Pflanzen lieber Rohglas als gewöhnliches Scheibenglas. Da Rohglas erheblich stärker im Ultraviolett absorbiert als Scheibenglas, so dürfte vielleicht hierauf die verschiedene Wrkg. dieser Gläser zurückgeführt werden. In diesem Falle müßte Euphosglas, welches Ultraviolett noch vollständiger absorbiert u. die auf die Assimilation wirkenden Lichtstrahlen besser durchläßt, sich noch mehr zum Antreiben eignen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**. 430—42. 19/1. 1920. [21/11. 1919.]) RAMMSTEDT.

L. K. Wolff, *Über das sog. filtrierbare Virus der Influenza von v. Angerer.*

Die Trübung der Bouillon nach dem Zusatz von Blutfiltrat schwer an Grippe Erkrankter ist nicht für diese Krankheit spezifisch, sondern mußte stets auftreten, wenn im Blute ein erheblicher Zerfall von Erythrocythen stattfand. Die Trübung beruht nicht auf einem Virus, sondern auf dem aus Hämoglobin entstandenen *Hämatin* und Globulin. Normales Kaninchenblut gab keine Trübung, wohl aber einige Zeit nach einer Einspritzung von dest. W. Wurde mit ziemlich viel Hämoglobinlsg. versetzte Bouillon 24 Std. im Brutschrank bewahrt, so zeigte sich eine trübe Fl. und ein roter Nd.. unl. in Säuren, ll. in verd. Laugen. Diese Lsg. zeigte keine deutlichen Absorptionsstreifen, nach Zusatz von Schwefelammon aber den Hämochromogenstreifen und nach Zusatz von KCN und Schwefelammon zwei Streifen, deren einer etwas nach Rot verschoben war. Hierdurch ist die Ggw. von Hämatin bewiesen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 138—40. 25/11. 1919. Amsterdam, Lab. f. Gesundheitsl. d. Univ.) Hartogh.

Jaroslav Dvořák, *Biochemische Studien über einige Schimmelpilze der Gattung Penicillium, die für die Käsefabrikation von Wichtigkeit sind.* Unter Benutzung der Methode von Laxa (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 200—7; C. **1907**. II. 170—71) zur Beobachtung der Einw. von Mikroorganismen in einer mineralischen Nährstofflsg. auf die chemischen Bestandteile der Milch wurde das biochemische Verhalten dreier Schimmelpilzarten, und zwar Penicillium Roqueforti, Penicillium album und Penicillium candidum bei der Reifung des Käses untersucht. In einer solchen mineralischen Nährstofflsg. wird Casein durch die Pilze unter B. von NH_3 stark peptonisiert, Casein und Lactose bilden unbeständige Säuren, Casein und Milchsäure viel NH_3 und wenig Säure. Mit Casein, Lactose und Milchsäurebakterien verursachen sie eine weitgehende Zers. des Caseins, wobei wenig Säure gebildet wird. Penicillium Roqueforti gibt in diesem Falle den typischen Geruch des Roquefortkäses.

In sterilisierter Milch wird durch die Pilze eine ähnliche Zers. herbeigeführt, wie bei der Zers. von Casein und Lactose. Auch hier tritt bei Anwendung von Penicillium Roqueforti der typische Geruch auf. In gemischter Kultur wachsen Penicillium album und Penicillium candidum bei sonst gleicher Veränderung des Caseins lebhafter. Unter Mithilfe von Milchsäurebakterien verursachen diese beiden Pilze Veränderungen des Caseins, wie sie im reifen Camembert-, Brie- und Neufchateler Käse festgestellt worden sind. Das Penicillium Roqueforti genügt bei Ggw. von Milchsäurebakterien allein, um den Roquefortkäse zur Reife zu bringen. — Die Schimmelpilze führen das Milchfett in Fettsäuren über. Penicillium Roqueforti bringt in Milchfett enthaltenden Substraten ebenfalls auch bei Abwesenheit von Milchsäurebakterien den typischen Geruch hervor. Sonst bildet es das Aroma nur bei Ggw. von Milchsäurebakterien entgegen der Behauptung von Jensen (Biologische Studien über den Käsereifungsprozeß, Bern 1904), der die B. des Aromas der Symbiose von Penicillium Roqueforti mit Oidium lactis zuschreibt.

Bei Anwendung einer 3%ig. Caseinsuspension war das Wachstum bei folgenden Konzz. von Milchsäure am stärksten: Pen. cand. 0,5%, Pen. alb. 1,0%, Pen. Roq. 2,0% und hörte bei Pen. alb. bei 4,0%, bei Pen. cand. bei 4,5%, bei Pen. Roq. bei 7,5% auf. Die Pilze zerlegen bei ihrem Wachstum die freie Milchsäure. Sie wachsen am üppigsten auf Milch, am schlechtesten auf künstlichen Nährböden. Das Mycel besteht zur Hälfte aus Kohlenhydraten. Die Ggw. von Milchsäurebakterien setzt häufig die Menge der assimilierten Eiweißstoffe herab, erhöht aber den Gehalt des Mycels an Fett und Asche. (Rozpravy akad. císaře Frant. Jos. pro vědy, slovesnost a umění **26**. Kl. 2. Nr. 31. 28/12. 1917. Sep. v. Vf. Prag. Lactol. Inst. d. čech. techn. Hochschule.) Steiner.

4. Tierphysiologie.

Zwaardemaker, *Poloniumbestrahlung und Wiederherstellung von Funktionen.* Ein Teil tierischer Organe beendet seine Funktion, wenn seiner Umgebung das stets in den Zirkulationsfl. vorkommende K entzogen wird. Durch Zusatz von Cs, Rb, U, Th, Ra, Ionium und Aktiniumemanation wurde die Funktion wieder hervorgerufen. Auch die Bestrahlung durch radioaktive Substanzen ohne direkte Zuführung ders. bewirkt dasselbe. Es sollte festgestellt werden, ob diese direkt wirken oder indirekt, indem durch die Bestrahlung Reservestoffe aus den Kalidepots des Organismus frei gemacht werden. α- und β Strahlen wirken gleich gut, heben sich aber in ihrer Wrkg. auf. Ein durch K-Entziehung inaktiviertes Froschherz wurde durch Poloniumbestrahlung wieder aktiviert. Die Zufügung der physiologischen Kaliumdosis rief wieder Stillstand hervor. Die Eliminierung eines jeden dieser beiden Faktoren verursachte erneute Funktion. Aus diesem Antagonismus folgt die direkte Wrkg. der Strahlung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 370—72. 12/1. 1920. [25/10.* 1919.].) HARTOGH

Paul J. Hanzlik und **Jesse Tarr**. Unter Mitwirkung von **C. T. J. Dogde, C. E. Mulligan, C. P. Huston, B. L. Connelly, G. F. Pullen, J. H. R. Booth, W. E. Kimball** u. **W. E. Killinger**, *Vergleich der hautreizenden Eigenschaften des Dichloräthylsulfids („Mustard Gas") mit anderen Substanzen.* Vff. untersuchten für Kriegszwecke eine große Reihe von organischen u. anorganischen Stoffen auf hautreizende Eigenschaften bei Menschen u. Hunden. Eine Reihe von Körpern, darunter $AsCl_3$, BrF_3, Chlorisonitrosoaceton, Dinitrochlorbenzol, Äthyldichlorarsin, Dichloräthylsulfid, JF_5, Methyldichlorarsin, Methyldibromarsin, Phenyldichlorarsin, organische Selenbromverbb. haben die Eigenschaft, schwere Veränderungen der Haut hervorzurufen. Es werden beobachtet: Hyperämie, Schwellung und Ödem, Geschwüre, Nekrosen u. Blasenbildung. Folgende Körper sind weniger wirksam, sie rufen nur Hyperämie, leichte Schwellung, leichtes Ödem u. Jucken, Butyldichlorarsin, o-Chlorchloracetanilid, Chloracetophenon, Chloräthylmethylsulfid, Dimethylarsincyanid, Diphenylchlorarsin, Diphenylcyanarsin, Dichlordimethyldithioloxalat, Jodacetophenon, Isothiocyanmethylester, Isothiocyandimethylester, Monochloräthylacetat, Monobromäthylacetat, verschiedene organische Selenverbb. usw. Lokal reizende Eigenschaften auf der menschlichen Haut oder auf der Haut des Hundes fehlen bei: Bromacetamid, Benzylsulfocyanat, Äthylester der Fluorsulfosäure, der $HgCl_2$-Verb. von „Senfgas", Juglon, Tetramethylblei, Dimethylquecksilber, Parabromchloracetophenon, Tetrachlordinitroäthan, Trichloräthylenquecksilber u. andere Verbb. Im allgemeinen sind die Arsenverbb. stärker wirksam, als das Dichloräthylsulfid. Die Geschwüre, die sie hervorrufen, sind schmerzhafter, scharf begrenzt, trocken, u. ihre Basis ist gerötet. Die Heilung erfolgt schnell. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Arsenverbb. sind nur quantitativer Art. Das Dichloräthylsulfid wirkt langsamer als die Arsenverbb. Die akuten Symptome sind weniger ausgesprochen, die Geschwüre haben unregelmäßigen Rand, sind unrein u. eitern. Im allgemeinen sind sie schmerzhaft, u. sekundäre Infektion ist häufig. Heilung erfolgt langsam. Bemerkenswert ist noch, daß die Haut von Negern gegenüber hautreizenden Substanzen eine höhere Widerstandsfähigkeit zeigt, als die Haut eines Weißen. Die Eigenschaft, Eiweiß zu fällen, geht bei Arsenverbb. der hautreizenden Eigenschaft parallel, während das Dichloräthylsulfid, das in bezug auf die hautreizende Eigenschaft als das wirksamste anzusprechen ist, Eiweiß kaum fällt, was auf eine Verschiedenheit im Mechanismus der Wrkg. des Dichloräthylsulfids einerseits u. der Arsenverbb. andererseits hinweist. In bezug auf die Hautpigmentierung, die nach der Heilung zu beobachten ist, sind Verschiedenheiten der Färbung festgestellt worden. Dichlordinitrosoaceton ruft keine Pigmentierung

hervor. Beim Dichloräthylsulfid ist ein bräunliches Pigment, bei den Arsenverbb. ein tiefbraunes Pigment, bei den organischen Selenverbb. ein metallischgraues Pigment zu beobachten. Diese u. andere Unterschiede der Wrkg. der genannten Körper weisen auf Verschiedenheiten des Wirkungsmechanismus hin, die durch die verschiedene Konstitution der genannten Körper, insbesondere durch die Verschiedenheit ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften bedingt sind. Damit wird die Möglichkeit gegeben, Beziehungen zwischen pharmakologischer Wrkg. u. chemischer Konstitution aufzufinden. Die therapeutische Anwendung der Arsenverbb. zur Behandlung der Syphilis käme noch in Frage. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 221—29. [30/7.] Nov. 1919. Washington, D. C., Dermatol. Unit. Section of Pharmacol. and Toxicol., Chemical Warfare Service, U. S. A., Amer. Univ. Experiment Station.) Joachimoglu.

Axel M. Hjort und **Joseph T. Eagan**, *Benzylcarbinol, ein Lokalanaestheticum.* Vff. untersuchten die Giftigkeit und die lokalanästhetischen Eigenschaften des im äth. Öl der Rosenblüten vorkommenden Benzylcarbinols. Seine Löslichkeit im W. beträgt 2%. Weißen Mäusen im Gewichte von 20—30 g subcutan injiziert, wirkt das Benzylcarbinol in Mengen von 0,041 g letal. Die Symptome nach der Injektion sind allgemeine Narkose und mehrere Stdn. lang dauerndes Koma vor dem Tode. In Mengen von 1,83 g als 3%ig. Emulsion in physiologischer NaCl-Lsg. einem Hunde von 9 kg Körpergewicht intravenös injiziert, wirkt Benzylcarbinol nicht letal. Reines Rosenöl auf die Zunge beim Menschen und aut die Kaninchenhornhaut appliziert, ruft denselben Grad von Anästhesie hervor, der durch eine 1,25%ig. Lsg. von Benzylalkohol zu erreichen ist. Auf der menschlichen Haut wirkt Rosenöl stärker lokalanästhetisch als Benzylalkohol. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 211—19. November. [28/7.] 1919. Yale Univ. School of Medecine, Dep. of Pharmacol.) Joachimoglu.

Arthur R. Cushny, *Die Eigenschaften optisch Isomerer von der biologischen Seite.* Zusammenfassung der hauptsächlich durch das Studium der Alkaloide gewonnenen Erkenntnis über die verschiedene pharmakologische Wrkg. optisch isomerer Körper. (Pharmaceutical Journ. **103**. 483—84. 29/11. [21/11.*] 1919. Vortrag vor der nordenglischen Gruppe der Pharmazeutischen Gesellschaft.) Manz.

J. W. Le Heux, *Die Abhängigkeit der Atropinwirkung auf den Darm von dessen Cholingehalt.* Die n. Darmtätigkeit wird durch Atropin gehemmt. Der isolierte, durch Auswaschen vom Cholin befreite Darm wird durch mäßige Dosen gereizt. Dieses wird erklärt durch die beständige Reizung des Plexus von Auerbach durch Cholin, die durch Atropin antagonistisch gedämpft oder behoben wird. Bei Ggw. geringer Cholinmengen wirkt das Atropin seinerseits reizend. Es wird also in diesem Falle durch die Ggw. eines bekannten chemischen Stoffes im Gewebe die Richtung der Giftwrkg. bestimmt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 243—52. 18/2. [Sept.] 1919. Utrecht, Pharmakol. Inst. der Reichsuniv.) Hartogh.

Douglas Cow, *Histamin und Hypophysenextrakt.* Vff. nehmen Bezug auf eine Arbeit von **Abel** und **Kubota** (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 243. 1919; C. **1919**. III. 763), nach denen Histamin und der wirksame Bestandteil der Hypophyse chemisch und physiologisch identisch sein sollen. Während der isolierte Meerschweinchenuterus durch Histamin und Hypophysenextrakte in gleichem Sinne beeinflußt wird, zeigen Vff., daß der Uterus von Mäusen oder Ratten sich ganz anders verhält. Durch Histamin wird der Tonus des isolierten Organs herabgesetzt, während Hypophysenextrakte eine Tonussteigerung hervorrufen. Diese Befunde sprechen nicht für die von **Abel** und **Kubota** aufgestellte Hypothese. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 275—77. Nov. [15/8.] 1919. Cambridge, Pharmacological Laboratory.) Joachimoglu.

John J. Abel und **D. I. Macht**, *Histamin und Hypophysenextrakt.* Gegenüber den Befunden von COW (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 275; vorst. Ref.) finden Vff., daß der Uterus von Meerschweinchen oder Mäusen Hypophysenextrakten und Histaminsalzen gegenüber in der gleichen Weise reagiert, und zwar zeigen die Uteri beider Tierarten nach kleinen Dosen Kontraktionen und Tonussteigerungen. Der Meerschweinchenuterus ist empfindlicher. Konz. Lsgg. beider Körper lähmen sowohl den Meerschweinchen- wie auch den Mäuseuterus in gleicher Weise. Jedoch zeigt der Uterus von Ratten nach Applikation von Hypophysenextrakten oder Histamin gewisse Unregelmäßigkeiten, die durch weitere Unterss. aufgeklärt werden müssen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 279—93. November 1919. JOHNS HOPKINS Univ., Pharmacolog. Lab.) JOACHIMOGLU.

Paul J. Hanzlik, Howard T. Karsner und **Joseph Fetterman**, *Anaphylaxieähnliche Erscheinungen durch gerinnungsfördernde Stoffe.* Substanzen, die die Gerinnung fördern und gleichzeitig reich an Eiweiß sind (*Thromboplastin* von SQUIBB und ARMOUR, vgl. HANZLIK u. WEIDENTHAL, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 157; C. **1920**. I. 396) sind ziemlich wirksam, wenn sie intravenös oder subcutan Meerschweinchen injiziert werden. Sie rufen anaphylaxieähnliche Symptome hervor und beeinflussen den Kreislauf eigenartig. Große Dosen von „Thromboplastin" rufen den Tod hervor. Das *Coagulen* (Ciba) enthält nur Spuren von Eiweiß; bei Applikation dieser Substanz sind die anaphylaxieähnlichen Symptome noch mehr ausgesprochen. Der Kreislauf wird ebenfalls verschlechtert. Die giftigen Wrkgg. des „Thromboplastins" und ähnlicher Präparate sind zum Teil auf das zur Konservierung zugesetzte Trikresol zurückzuführen, zum größten Teil auf das Eiweiß. Die Wrkgg. des Coagulens (Ciba), das weder Trikresol, noch Eiweiß enthält, sind anders zu erklären. Bei intravenöser und subcutaner Injektion dieser Stoffe ist Vorsicht geboten. Das *Kephalin* (Armour) scheint verhältnismäßig ungiftig zu sein. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 229—43. Nov. [31/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve University, School of Medecine, Lab. of Pharmacol. and of Pathol.) JOACHIMOGLU.

W. Storm van Leeuwen und **M. v. d. Made**, *Untersuchungen über die Scopolamin-Morphiumnarkose.* Morphium wirkt beim Kaninchen, Hund und Menschen narkotisch. Die Verhältniskurve für Dosis und Wrkg. verläuft parabolisch, d. h. geringere Mengen wirken relativ stärker. Scopolamin wirkt bei Kaninchen und Menschen ebenso; bei Hunden anregend. Die Kombination zeigt bei Kaninchen und Hunden keine potenzierte Wrkg. im Gegensatz zu SCHNEIDERLINs Beobachtung einer inkonstanten, potenzierten Wrkg. beim Menschen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 255—61. 18. Dez. 1919.) HARTOGH.

Bernhard Fantus und **M. I. Smith**, *Eine experimentelle Studie über die Wirkung von Chloraminen.* Vff. untersuchten die Wrkg. einiger Chloramine: *p-Toluolsulfosäurechloramidnatrium*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NaNCl$, (Chloramin T) reagiert alkalisch. Eiweiß wird nicht gefällt. Stylonychien stellen bei einer Konz. von 1 : 20000 ihre Bewegungen sofort vollständig ein, bei einer Konz. von 1 : 40000 erst nach 10 Min. Vorticellen stellen ihre Bewegungen erst bei einer Konz. von 1 : 5000 vollständig ein. 0,4 mg pro g Körpergewicht, einem Frosch in den Brustlymphsack injiziert, rufen nach etwa 10 Min. eine Lähmung hervor, nach 1 Stde. sind die Reflexe erloschen, und das Herz steht in Diastole still. Die Wrkg. ist zentraler Natur. Die Haut über dem Brustlymphsack zeigt eine starke Entzündung. Weiße Mäuse zeigen bei 0,3 mg pro g Körpergewicht nach einem Excitationsstadium, Lähmung. Die Respiration wird verlangsamt, die Tiere werden cyanotisch und sterben innerhalb 24 Stdn. Beim Meerschweinchen beträgt die letale Dosis 0,9 g pro Kilo bei subcutaner Injektion, die schmerzhaft ist. Die Unters. post mortem zeigt Ödem und Hämorrhagien an der Injektionsstelle, das Blutspektrum ist

nicht verändert. Lsgg. von 1 : 10000, in den Konjunktivalsack eines Kaninchens gebracht, rufen deutliche Reizung hervor. Intravenöse Injektion von 0,075—0,15 g pro kg an Kaninchen ruft Lungenödem hervor. Bei Applikation per os an Hunden in Konz. von 1 : 250 tritt profuses Erbrechen auf. Die hämolytische Wrkg. des Chloramins ist in der Hauptsache durch seine Alkalität bedingt, während *p-Toluolsulfosäureamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2$, das dissoziierbares Alkali nicht enthält, nicht hämolytisch wirkt. Beide Körper wandeln Hämoglobin in alkalisches Hämatin um. *p-Toluolsulfosäuredichloramid*, $CH_3C_6H_4SO_2NCl_2$ (Dichloramid T) wirkt langsam hämolytisch und verändert in vitro Hämoglobin zu Methämoglobin. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 259—74. November [18/7.] 1919. Pharmacologic Lab. of the Univ. of Michigan.) JOACHIMOGLU.

Torald Sollmann, *Beobachtungen über p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol.* Die Giftigkeit des p-Dichlorbenzols für Regenwürmer (vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **12**. 129; C. **1919**. III. 22) legte den Gedanken nahe, diese Substanz auch als Anthelminthicum in der Therapie anzuwenden. Der Geruch und der Geschmack des p-Dibrombenzols sind weniger unangenehm als beim p-Dichlorbenzol; deswegen dürfte diese Substanz für die therapeutische Anwendung geeigneter sein. Bei einer Konz. von 0,001—0,009°/₀ der Chlorverbindung werden Regenwürmer innerhalb 24 Stdn. abgetötet. Die Bromverbindung ist ebenso wirksam. Es wurden Verss. gemacht mit Hunden, die mit verschiedenen Darmparasiten behaftet waren. Die Resultate waren nicht eindeutig. Es kann ihnen auch keine große Bedeutung beigemessen werden, seitdem bekannt ist, daß Anthelminthica, die beim Menschen sehr wirksam sind, auf die Darmparasiten des Hundes nicht wirken. Die Substanzen müssen einer klinischen Prüfung unterworfen werden Bei Applikation per os bei Hunden konnten giftige Wrkgg. nicht beobachtet werden. Ihre Resorption erfolgt sehr langsam. In einem Vers. mit p-Dibrombenzol wurde durch Best. des Broms im Urin gefunden, daß nach Applikation von 1 g nur 3 mg zur Resorption gelangten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 243—50. Nov. [30/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve University, Medical School, Pharmacol. Lab.) JOACHIMOGLU.

Torald Sollmann, *Versuche mit Carvacrol.* Carvacrol kann leicht in wss. Fll. suspendiert werden. Die Suspensionen können durch Stärkezusatz haltbarer gemacht werden. Durch Carvacrol wird Eiweiß schneller gefällt als durch Oleum Chenopodii, Phenol, Chloroform oder Thymol. Es ist für Regenwürmer sehr giftig und kommt deswegen als Anthelminthicum in Frage. Verss. an Hunden zeigen, daß Carvacrol gegen Askariden wirksam ist. 0,5 g pro kg, per os appliziert, rufen innerhalb 3 Wochen keine toxischen Symptome hervor. Pathologisch-anatomisch ist bemerkenswert, daß zuweilen Hyperämie des Dünndarms, der Leber u. Nieren beobachtet wird, wahrscheinlich ist die reizende Eigenschaft des Carvacrols stärker als die des Thymols. Die Substanz verdient als Anthelminthicum mit Vorsicht klinisch geprüft zu werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 251—58. Nov. [1/8.] 1919. Cleveland, Western Reserve University, Medical School, Dep. of Pharmacol.) JOACHIMOGLU.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Hamburger, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Permeabilität der Glomerulusmembran für stereoisomere Zucker.* Unter teilweiser Mitarbeit von **C. L. Alons** wurde nachgewiesen, daß von allen untersuchten Hexosen und Pentosen einzig die *Glucose* völlig von der *Niere* zurückgehalten wird. Dies kann nicht auf der Form der OH·C·C(OH)H-Gruppe oder einer größeren Atomgruppe beruhen, sondern muß in der ganzen Molekularstruktur begründet sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 318—26. 18/12. [Sept.] 1919. Groningen, Physiol. Lab.) HARTOGH.

Hamburger, *Die partielle Permeabilität der Glomerulusmembran für d-Galaktose und einige andere multirotierende Zucker.* Unter Mitarbeit von **R. Roelink**. (Vgl. Biochem. Ztg. **88**. 97; C. **1918**. II. 383.) Es sollte festgestellt werden, warum die Niere einen Teil gewisser Zucker zurückhält. Von den reduzierenden Zuckern mit Multirotation wird die d-Glucose völlig zurückgehalten, von der d-Galaktose, den Xylosen und der d-Ribose wird nur eine Modifikation und von der l-Glucose, d-Mannose und den Arabinosen beide Formen glatt durchgelassen. Es scheint das Verhalten der mittleren Gruppe durch die gegenseitige Stellung der an das as. C. gebundenen OH-Gruppen bedingt zu sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 327—40. 18/12. [Sept.] 1919. Groningen, Physiol. Lab.) Hartogh.

A. Lippmann, *Blutgefrierpunktserniedrigung (δ) bei Diabetes mellitus.* Bei einer Reihe von Fällen mit reinem Diabetes wurde dauernd eine gegen die Norm gesteigerte Erniedrigung des Gefrierpunktes im Blute gefunden, zu der die Stärke der Glykosurie und auch diejenige der Glykämie kein Verhältnis erkennen ließ. Die Erörterung der möglichen Ursachen führt zu der Annahme, daß im Diabetikerserum ein erhöhter Gehalt an C-Verbb. außer Glucose enthalten sei. Als Grund wird eine Störung des Regulationsmechanismus angenommen. (Zentralblatt f. inn. Med. **41**. 41—50. 17/1. Hamburg, Krankenhaus St. Georg, II. med. Abt.; Pharm. Inst. d. Univ.) Spiegel.

Alexander Strubell, *Über die spezifische Therapie und Prophylaxe der Tuberkulose.* IV. Prophylaktische Mitteilung. (III. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. inn. Med. **41**. 1; C. **1920**. I. 275.) Bei der in der vorangehenden Mitteilung empfohlenen vorsichtigen Art der Behandlung mit „M. Tb. R." kann die Behandlung von der für den Praktiker nicht brauchbaren Kontrolle mittels der Intracutanrk. befreit werden. An Stelle des Kalleschen M. Tb. R. hält Vf. seine durch besonderes Mästungs- und Aufschließungsverf. gewonnenen Vaccinen („Tubar") bei milderer Wrkg. noch für geeigneter, die in Aufschwemmungen von 1 : 100000 Millionen bis zu 1 : 10000 hinauf verwendet werden sollen. Ist infolge schwerer Erkrankung des Individuums die zulässige Reaktivitätsgrenze überschritten, so muß an Stelle dieser aktiven Immunisierung die passive mit Hilfe von Antikörpern treten, wobei zur Vermeidung von Schädigungen abwechselnde Behandlung mit Lipoidantikörperseren, Eiweißantikörperseren und gemischten (Lipoid- und Eiweiß-) Antikörperseren unter sorgfältiger ärztlicher Beobachtung empfohlen wird. — Schließlich wird obligatorische Schutzimpfung von Menschen und Rindern nach den vorgeschlagenen Verff. auf Grund zu schaffender Gesetze empfohlen. (Zentralblatt f. inn. Med. **41**. 97—102. 7/2. Sächs. Tierärztl. Hochschule, Abt. f. Vaccinetherapie.) Spiegel.

Eug. Gley und **Alf. Quinquaud**, *Bemerkungen über die angenommenen Beziehungen zwischen der Funktion des Nervus splanchnicus und der Nebennierensekretion.* Im Verfolg der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 86; C. **1916**. I. 1163) mitgeteilten Beobachtungen haben Vff. bzgl. der wirklichen Bedeutung der Adrenalinsekretion folgendes festgestellt: Das nach Reizung eines Splanchnicus im Blute der unteren Vena cava oberhalb der Einmündung der Nebennierenvenen auftretende Adrenalin findet sich nicht mehr im oberen Abschnitt jener Vene, noch auch im Herzen oder doch nur in einer physiologisch bedeutungslosen Menge. Es gibt demnach keine physiologische Adrenalinämie. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1919**. 315—16. 1/5.) Spiegel.

6. Agrikulturchemie.

Elbert C. Lathrop, *Organische Stickstoffverbindungen in Böden und Düngemitteln.* Die Unterss. bezweckten, die Kenntnisse über die Chemie des N-haltigen Teils der organischen Bodensubstanz zu fördern; es sollte die Art der einzelnen

N-haltigen Bodenbestandteile bestimmt, ihre Verteilung in den landwirtschaftlich benutzten Böden u. ihr Ursprung u. die biochemischen Veränderungen, denen sie im Boden unterliegen, erforscht werden; endlich sollte die Wrkg. u. Eignung des N von Böden, Torf und organischen Düngern erklärt werden. — Im vorliegenden Teil erörtert Vf. nach Besprechung des hierüber bereits vorliegenden Schrifttums zunächst die Arten N-haltiger Körper, die im Boden vorkommen, u. ihre Herkunft. Die verschiedenen Stoffe, die im Boden festgestellt und daraus hergestellt worden sind, gehören zu Säuren der aliphatischen u. aromatischen Reihen, höheren Alkoholen, Aldehyden, KW-stoffen, Kohlenhydraten, Harzen, Estern, Glyceriden, Glucosiden, Aminosäuren, Nucleinsäuren, Proteosen u. Peptonen, Aminen, Purinbasen, Pyrimidinbasen, anderen N- u. S-haltigen Verbb. usw. Diese aus Böden hergestellten Verbb. sind mittels Vegetationsverss. hinsichtlich ihrer Wrkg. auf das Pflanzenwachstum geprüft worden. Dabei haben sich einige als giftig, andere als neutral und einige wenige als vorteilhaft erwiesen. Zu diesen letzteren gehören viele N-haltige Bodenbestandteile; einige von diesen scheinen von den Pflanzen so leicht verwertet zu werden, daß sie hinsichtlich ihres Nährwertes den Nitraten selbst gleichen. — Die gegenwärtige Unters. beschäftigt sich hauptsächlich mit diesen letzterwähnten Stoffen.

Herkunft der N-haltigen Bodenbestandteile. Von dem gesamten N-Gehalt eines Bodens sind gewöhnlich etwa 0,1% als NH_3 und etwa 1—2% als Nitrate vorhanden; die übrigen 97—99% befinden sich in organischer Bindung. Die organische Substanz der Böden zerfällt in einen lebenden und toten Teil. Ersterer umfaßt die gesamte Fauna und Flora des Bodens; der größere tote Teil kann in 4 Klassen geteilt werden: 1. Stoffe, die von den lebenden Bodenbestandteilen abgeschieden worden sind oder durch erneute Zugabe organischer Dünger oder von Pflanzenresten usw. in den Boden gelangt sind. Diese Stoffe haben sich alle noch nicht zers. können und bewahren noch ihr Gefüge und ihre Form. — 2. Stoffe, die bereits ganz oder teilweise alle Merkmale ihrer Herkunft eingebüßt haben; sie machen den Hauptteil der im Boden enthaltenen organischen Stoffe aus. — 3. Stoffe, die sich im Boden nur sehr langsam oder gar nicht zers., wie Rückstände von Insekten, Harz usw. — 4. Die synthetischen Erzeugnisse des Lebensvorganges der Bodenlebewesen, wie der Nitrat- u. Nitritbakterien.

Die organische Substanz des Bodens ist beständig Umänderungen unterworfen; im allgemeinen gehen ab- u. aufbauende Vorgänge nebeneinander her; je nach den jeweils vorherrschenden Bedingungen werden die bei den Umsetzungen der organischen Stoffe gebildeten neuen Stoffe den Boden fruchtbar oder unfruchtbar in mannigfachen Abstufungen erscheinen lassen. Vf. erörtert hier zunächst das über die organischen Stoffe des Bodens vorliegende umfangreiche Schrifttum und anschließend die Eiweißzers. und die hieran hauptsächlich beteiligten Enzyme. Die B. von NH_3 in den Böden beruht hauptsächlich auf der Zers. der bei der Eiweißzers. gebildeten Aminosäuren. Die im Boden vor sich gehenden aufbauenden Vorgänge führen unter anderem zur B. von Melaninen, von Carbaminosäuren u. a. Als Beschluß des vorliegenden Teils werden kurz die angewandten chemischen Verff. zum Nachweis der verschiedenen Stoffe des Bodens nach Art u. Menge, ihre Reindarst. u. Identifizierung u. die Art der untersuchten Böden besprochen. Über die Fortsetzung des Berichtes ist bereits referiert worden. (Journ. Franklin Inst. **183**. Nr. 3; Chem. News **115**. 220; C. **1917**. II. 560). (Journ. Franklin Inst. **183**. 169 bis 206. Februar 1917.) Rühle.

Das Kuratorium der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag, *Bericht über vergleichende Anbauversuche mit Rübensamen, veranstaltet vom Zentralverein der čechoslovakischen Zuckerindustrie im Jahre 1919.* Es sind 7 verschiedene Samenproben auf Keimfähigkeit, sowie durch im Großen ausgeführte Vegetations-

verss. auf Rübenertrag auf den Hektar, auf Zuckergehalt der Rüben u. auf Zuckerertrag auf den Hektar untersucht worden. Es schwankte bei den 7 Proben der

Rübenertrag auf den Hektar . . .	von	274,6	bis	301,4 q
Zuckergehalt der Rüben	„	17,55	„	18,46%
Zuckerertrag auf den Hektar . .	„	49,5	„	53,0 q.

(Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **44**. 105—12. 22/1.) RÜHLE.

Richard Falck, *Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzverfahren für den Pflanzenschutz.* (Angew. Botanik **1**. 177—85. Aug.-Okt. [4/8.] 1919. — C. **1920**. I. 351.) MANZ.

F. Bibliographie.

Krische, P., Wie studiert man Chemie? 2., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1919. 8. IV u. 147 SS. Mark 4,50.

Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner u. Physiker. 21., vermehrte Auflage, bearbeitet von **A. Thiel**. Leipzig 1919. kl. 8. 116 SS. Pappband. Mark 6.

Lehrbuch für Aspiranten der Pharmazie. Herausgegeben im Auftrage des Wiener Apotheker-Hauptgremiums, des Allgemeinen Österreichischen Apothekervereins und der Österr. Pharmazeutischen Gesellschaft. (5 Bände.) Bd. III: Botanik von **V. Schiffner**. 2. Auflage. Wien 1919. gr. 8. X u. 342 SS. mit 400 Figuren. Mark 11.

I, II, IV u. V. 1. Aufl. 1909—1911 mit Figg. Gebunden. Mark 26,50.

Literatur-Register der Organischen Chemie, geordnet nach M. M. RICHTERs Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von **R. Stelzner**. Band II: 1912 und 1913. 2. Hälfte. Braunschweig 1919. Lex. 8. SS. I—XL. u. 961—1672. Mark 68. (Vorzugspreis für Mitglieder der Deutschen Chem. Ges.: Mark 52.)

Band II, jetzt vollständig, 1712 SS. Mark 124. (Vorzugspreis: Mark 94.) — Bd. I (1910 u. 1911). 1913. 1300 SS. Mark 84. (Vorzugspreis: Mark 60.)

Mahler, J., Kurzes Lehrbuch der Hygiene. 4., neubearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Tl. 1. Leipzig 1919. 8. VIII u. 112 SS. Mark 3,60.

March, A., Theorie der Strahlung u. der Quanten. Leipzig 1919. gr. 8. VII u. 182 SS. mit 36 Figuren. Mark 12.

Mieleitner, K., Die technisch wichtigen Mineralstoffe. Übersicht ihres Vorkommens und ihrer Entstehung. Mit Vorwort von P. GROTH. München 1919. gr. 8. VIII u. 196 SS. mit 9 Figuren. Mark 13.

Mitteilungen aus der Landesanstalt für Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem. Herausgegeben von **M. Beninde** und **C. Günther**. Band 25. Berlin 1919. gr. 8. III u. 318 SS. mit 1 Tafel u. 38 Figuren. Mark 22.

Inhalt: **Wilhelmi, J.**, Untersuchungen über Schiffahrtskanäle u. ihr Verhalten zu Abwasser und Salzwasser, besonders in biologischer Hinsicht. — **Kolkwitz, R.**, und **Zahn, C.**, Untersuchungen über Bekämpfung der Abwasserpilze auf Rieselfeldern. — **Pritzkow**, Beitrag zur Frage der Reinigung von Brauereiabwässern durch das künstliche biologische Verfahren. — Zur Frage der Reinigung der Kaliabwässer. 5. Folge (mit 1 Tafel).

Müller, A., Die Entwicklung der Deutschen Zuckerindustrie. Die bevorstehende Gefahr des Zusammenbruches dieser Industrie, dessen Ursache u. Verhütung. Hannover 1919. 8. 32 SS. Mark 1,50.

Oppenheimer, C., Grundriß der Organischen Chemie. 11., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1919. 8. VIII u. 185 SS. Pappband. Mark 5.

Schluß der Redaktion: den 15. März 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 15. (Wiss. Teil.) 14. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Polányi, *Reaktionsisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik.* Es wird die Reaktionsisochore in ihrer integrierten Form ohne besondere Annahmen über den Reaktionsmechanismus aus der Quantenstatistik abgeleitet. Im Anschluß daran wird gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird einerseits durch die Anzahl der Gelegenheiten in der Zeiteinheit, zu denen die Rk. eintreten kann, andererseits durch die Größe der Wahrscheinlichkeit, daß die Rk. bei solcher Gelegenheit tatsächlich eintritt. Im besonderen wird noch gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante einer Rk. vom Typus $A + B_2 \rightleftharpoons AB + B$ in der endothermen Richtung gleich ist dem Prod. aus Stoßzahl und Gleichgewichtskonstante. In der umgekehrten Richtung ist die Geschwindigkeitskonstante gleich der Stoßzahl. Dieser Satz, der am Beispiele der Bromwasserstoffbildung bestätigt werden konnte, wird aus der Annahme hergeleitet, daß es rein vom Zufall abhängt, ob nach erfolgtem Zusammenstoß der reagierenden Teilchen die Rk. eintritt oder die aneinandergeratenen Teilchen wieder unverändert auseinanderfliegen. Die Bedeutung der Stoßzahl geht auch aus den Unterss. von TRAUTZ und von HERZFELD hervor. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 49—54. 1/2. 1920. [Sept. 1919] Budapest und Karlsruhe.) J. MEYER.

P. Walden, *Zur Kenntnis der Polymerie gelöster binärer Salze.* Zur Beantwortung der Frage nach dem Zustande der Salze in fester Form und in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln wurde die Molekulargröße mehrerer organischer Salze in Eisessig nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt. Es ergab sich, daß die Entpolymerisierung der gelösten binären Salze in schlechten Lösungsmitteln sich nach der Gleichung $x = \text{konst.} \cdot c^{1/3}$ vollzieht. Der Polymeriegrad x ist also direkt proportional der linearen Konz. oder der Entfernung der Salzmolekeln in dem gegebenen Lösungsmittel. Die Größe der Konstanten wird durch das Molekulargewicht des gelösten Salzes bedingt, indem annähernd die Gleichung gilt: $x = \frac{0{,}305 \cdot M^{1/2}}{V^{1/3}} = 0{,}305 \cdot M^{1/2} \cdot c^{1/3}$. Die Natur des Lösungsmittels äußert sich darin, daß der Polymeriegrad x umgekehrt proportional der DE des Lösungsmittels ist. Es ist $x = \frac{1{,}92 \cdot \sqrt{M}}{E \cdot \sqrt[3]{V}} = \frac{1{,}92}{E} \cdot M^{1/2} \cdot c^{1/3}$. Im Hinblick auf diese maßgebende Bedeutung der DE. der Lösungsmittel wird die Frage aufgeworfen, ob die Spaltprodd. polymerer Molekeln nicht auch entgegengesetzt elektrisch geladen sind, z. B. nach der Gleichung:

$$(MeX)_2 \rightleftharpoons (MeX)^{\cdot} + (MeX)' \rightleftharpoons (Me_2X)^{\cdot} + X' \rightleftharpoons 2\,Me^{\cdot} + 2\,X'.$$

(Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 60—65. 1/2. 1920. [Okt. 1919.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) J. MEYER.

P. Walden, *Einfluß der Molekulargröße des Elektrolyten auf die Leitfähigkeit, bezw. Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Beitrag zur Solvation der Ionen in nichtwässerigen Lösungen.* Beträgt die Grenzleitfähigkeit eines Salzes mit dem Molekulargewichte M in einem nichtwässerigen Lösungsmittel λ_∞, und ist die Viscosität dieses Mediums gleich η_∞, so muß $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$ sein. Es

wird gezeigt, daß diese Beziehung für eine Reihe von binären organischen Salzen, meistens Jodiden, in einer Schar nichtwässeriger Lösungsmittel zutrifft. Werden diese Salze als normal, d. h. als nicht polymerisiert und mit dem Lösungsmittel als nicht assoziiert betrachtet, so kann man aus der gefundenen Gleichung die Ionenhülle, bezw. den Solvatationsgrad anderer Salze annähernd ermitteln. Zur Kontrolle dieser Werte kann man die von R. Herzog (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 1003; C. **1911**. I. 110) aus den Grundannahmen Einsteins abgeleitete Gleichung: $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst. verwenden. Beide Gleichungen ergeben Solvatationszahlen für ein gegebenes Ion, die praktisch zusammenfallen. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 65—71. 1/2. 1920. [Okt. 1919.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) J. Meyer.

Robert Ketzer, *Leitfähigkeit fester Salze und Salzgemische.* Bei Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Pulvern in Pastillenform erwiesen sich Kontakte aus amalgamierten Kupferscheiben als zweckmäßig. Der Grad der Pressung, abhängig von der Art der Presse, hatte beträchtlichen Einfluß. Bei vergleichbarer Pressung betrug die Fehlergrenze $\pm$ 12%. Eine Nachprüfung der Verss. von Fritsch (Ann. der Physik **60**. 300; C. **97**. 836) führte zu ganz anderen Ergebnissen. Bei der Best. der Leitfähigkeit des reinen *Bleichlorids* zeigte es sich, daß die Vorbehandlung des Salzes vor der Pressung einen starken Einfluß ausübt. Nach Erhitzung auf ungefähr gleiche Temp. während etwa gleicher Zeiten wurde die spezifische Leitfähigkeit auf ungefähr die gleiche Größenordnung erhöht, unabhängig davon, ob die Erhitzung im trocknen oder feuchten Luftstrom, im N_2-Strom, im Vakuum oder in Cl_2-Atmosphäre vorgenommen wurde. Eine Erklärung für diesen Effekt konnte nicht gegeben werden. Bei Salzgemischen ($PbCl_2$ mit NaCl und KCl; $PbBr_2$ mit NaCl und KBr) trat nach Erhitzung vor der Pressung abermals eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit ein, die noch bedeutender war als die Erhöhung der Leitfähigkeit des reinen Salzes infolge der Erhitzung. Eine Proportionalität zwischen Konz. des Zusatzes und Leitfähigkeitssteigerung ist nicht zu erkennen. Vielleicht bietet der hier gefundene Effekt für manche Salze einen neuen Weg, um sie auf ihre Reinheit zu prüfen. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 77 bis 84. 1/2. 1920. [30/10. 1919.] Frankfurt a. M.-Rödelheim.) J. Meyer.

P. Walden, *Ist die Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen eines Elektrolyten außerordentlich groß, wenn das Solvens die gleichen Ionen zu bilden vermag?* Nach früheren Beobachtungen schien es eine allgemeine Regel zu sein, daß die Ionen, welche dem Elektrolyten und dem Lösungsmittel gemeinsam sind, besonders große Überführungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten aufweisen. Auf Grund der Beobachtungen an 11 verschiedenen Salzen kommt der Vf. jetzt zu dem entgegengesetzten Schluß. Wenn der Tatsache, daß das Lösungsmittel dieselben Ionen zu bilden vermag wie der gelöste Stoff, überhaupt eine Rolle zukommt, so jedenfalls nur in vereinzelten Fällen. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 72—76. 1/2. 1920. [Okt. 1919]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) J. Meyer.

E. Warburg, *Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie.* Für jeden Fall von Photolyse charakteristisch ist die chemische Wrkg., welche von der Einheit absorbierter Strahlungsenergie hervorgebracht wird, und welche, ausgedrückt in Mol pro absorbierte g-cal., als *spezifische photochemische Wrkg.* bezeichnet werden soll. Als photochemisches Grundgesetz wird die erweiterte Quantenhypothese bezeichnet, nach welcher eine Strahlung von der Frequenz v quantenweise von der absorbierenden Molekel aufgenommen wird, d. h. im Betrage $h \cdot v$. Von jeder absorbierenden Molekel wird gesagt, sie werde photochemisch beansprucht. Aus dem photochemischen Grundgesetz ergibt sich die Zahl der absorbierenden Molekeln als die Zahl der Quanten $h \cdot v$, welche in der absorbierten Strahlungsenergie von der Frequenz v enthalten sind. Im besonderen ergibt sich die Anzahl p von

Molen des Photolyten, welche an der Absorption einer Grammcalorie von Strahlung der Frequenz ν beteiligt sind, zu $p = \frac{\lambda}{1,987 \cdot c}$, wo λ die Wellenlänge der wirkenden Strahlung u. c die zweite Konstante des Strahlungsgesetzes für schwarze Körper bedeutet. Auf Grund der Analogie zwischen dem photochemischen Grundgesetz u. dem Faradayschen Grundgesetz der Elektrolyse wird als Valenzstrahlung die Strahlungsenergie bezeichnet, welche vom Photolyten absorbiert werden muß, um 1 g-Mol desselben photochemisch zu beanspruchen. Die Valenzstrahlung hängt von der Wellenlänge ab und ist gleich $1/p$. Indiziertes photochemisches Äquivalent p ist die Anzahl von Molen, welche bei der Absorption von 1 g-cal. beansprucht werden. Effektives photochemisches Äquivalent ist die Anzahl von Molen, welche bei der Absorption von 1 g-cal. zers. oder umgewandelt werden. Es ist gleich der spezifischen photochemischen Wrkg., wenn diese auf die zers. oder umgewandelte Menge des Photolyten bezogen wird. c/p ist das Glühverhältnis. Das photochemische Äquivalentgesetz von Einstein besagt, daß jede absorbierende oder beanspruchte Molekel primär, d. h. beim Absorptionsakt gespalten oder umgewandelt wird; es bestimmt, wenn die sekundären Prozesse bekannt sind, das Güteverhältnis, für welches es Werte $\gtreqless 1$ liefert. Doch ist das Gesetz nur in einzelnen Fällen gültig, indem im allgemeinen die beanspruchten Molekeln oder ein Teil derselben primärer Spaltung oder Umlagerung nicht unterliegen, u. zwar, je nach Umständen, aus folgenden Gründen: 1. weil die Valenzstrahlung kleiner ist als die molare Zersetzungsarbeit; 2. weil Energie während des Absorptionsaktes abgegeben wird; 3. weil — wie bei der Photolyse Isomerer — die chemische Umwandlung generell erst als Sekundärprozeß vor sich geht. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 54—59. 1/2. 1920. [Dez. 1919.] Charlottenburg, Physikal.-techn. Reichsanstalt.) J. Meyer.

A. Berthoud, *Thermodynamik und Wahrscheinlichkeit.* Es werden die Beziehungen erörtert, welche die Entropie und die Wahrscheinlichkeit miteinander verbinden. Auf Grund der statistischen Betrachtung der Entropie wird dann eine elementare Ableitung gegeben, durch welche man die wahrscheinlichste Verteilung der Moleküle eines mono- oder biatomaren Gases nach ihrer Geschwindigkeit oder nach ihrer Energie berechnen kann, eine Verteilung, die durch die verallgemeinerte Maxwellsche Formel ausgedrückt ist. Ferner kann man eine Beziehung aufstellen zwischen der Entropie eines mono- oder biatomaren Gases u. seiner Temp. und seinem Volumen. Die Entropie eines thermischen Isomeren läßt sich durch eine Gleichung von derselben Form wie die eines gewöhnlichen Gases ausdrücken. Der einzige Unterschied beruht in dem verschiedenen Werte der Konstanten. Zum Schluß wird die häufig geäußerte Ansicht, daß die Trennung der heißesten Moleküle eines Gases mit einer Verminderung der Entropie verbunden ist, was dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz widersprechen würde, eingehend erörtert und als unrichtig bewiesen. (Journ. de Chim. physique **17**. 589—624. 31/12. [Okt.] 1919. Neuchatel, Lab. f. physikal. Chemie an d. Univ.) J. Meyer.

B. Anorganische Chemie.

E. Moles und **T. Batuecas**, *Untersuchungen über das gasförmige Methylfluorid. I. Revision des Atomgewichtes des Fluors.* Das verwendete CFH_3 wurde durch Einw. von methylschwefelsaurem Kalium auf Kaliumfluorid und durch Einw. von Jodmethyl auf Silberfluorid dargestellt. Das Gewicht eines Normalliters des sorgfältigst gereinigten Gases ergab sich in 23 Bestst. zu $L_0 = 1,5454$. Bei verminderten Drucken wurden die Werte $L_{506,67} = 1,5361$ u. $L_{253,33} = 1,5269$ erhalten. Die Abweichung vom Avogadroschen Gesetz als Funktion von p und $1/v$ ist

$1 + \lambda = 1{,}0181$. Der Kompressibilitätskoeffizient beträgt 0,000037. Die Dampftension des CFH_3 zwischen —77 u. —105° läßt sich durch die Gleichung:

$$T = 160{,}51 + 0{,}070853\,p - 0{,}0000335\,p^2$$

wiedergeben. Für den kritischen Punkt erhält man hieraus den Wert —78,2°. Die molekulare Verdampfungswärme berechnet sich zu $\lambda = 4361$ cal. Die kritische Temp. ergibt sich aus der Guldberg-Guyeschen Regel zu 325,3°. Aus dem Litergewicht des CFH_3 folgt das *Molekulargewicht des Methylfluorids zu $M = 34{,}021$*, woraus sich das *Atomgewicht des Fluors = 18,998* mit C = 12,000 und H = 1,0077 als Grundlage ergibt.

Im Laufe der Unters. konnte ein Salz 2 AgF · AgJ von roter Farbe beobachtet werden. (Journ. de Chim. physique **17**. 537—88. 31/12. [Aug.] 1919. Madrid, Lab. f. physik. Unterss., Abt. f. physik. Chemie.) J. Meyer.

A. Sanfourche, *Über die Bildung von Salpetersäure aus Stickoxyd.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 633—55. Dez. [4/10.] 1919. — C. **1919**. IV. 360. **1920**. I. 147.) Richter.

Charles Staehling, *Über die Radioaktivität des Urans.* Es werden einige Beobachtungen beschrieben, die sich durch die geltende Theorie der Radioaktivität nicht erklären lassen. Mehrere Uranpräparate verschiedenen Ursprungs und verschiedener Darstellungsweise wurden in Uranoxyde verwandelt u. nach der piezoelektrischen Quarzmethode von Curie auf ihre Radioaktivität hin geprüft. Alle untersuchten Oxyde des Urans zeigten nach einigen Monaten eine Abnahme der nicht durchdringenden Strahlung. Die Hälfte der beobachteten Aktivitätsabnahme wurde nach ungefähr 6,2 Monaten beobachtet. Die stärkste Abnahme tritt bei den grünen Uranoxyden von der Formel U_3O_8 ein, die geringste bei den schwarzen Oxyden U_2O_5. Stellt man aus Uranylnitrat durch Erhitzen auf verschiedene Tempp. die verschiedenen Oxyde dar, so ist die Abnahme der Aktivität um so größer, je grüner das Oxyd ist. Ein schwarzgrünes Oxyd, dessen Aktivität von 5,95 auf 4,64 gesunken war, wurde in das Nitrat verwandelt und von neuem in das schwarze Oxyd übergeführt, dessen Aktivität sich dann zu 5,90 ergab. Eine ähnliche Abhängigkeit der Aktivitätsänderung wie bei den Uranoxyden von ihrer Farbe und Zus. konnte auch bei den Rückständen der Lanthanreinigung und der Reinigung nach einer noch unveröffentlichten Methode von Lebeau festgestellt werden. Hier trat jedoch eine Zunahme der Radioaktivität auf, deren Periode für die α-Strahlen zu 1,1 Monat gemessen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1036—39. 1/12. 1919.) J. Meyer.

M. Lembert, *Die Schmelzpunkte von isotopen Bleien.* Bei ihren Betrachtungen über die Atomschwingungszahl ν der Isotopen im festen Zustande waren Lindemann (Nature **95**. 7) und Fajans (Elster-Geitel-Festschrift, S. 623) zu entgegengesetzten Schlußfolgerungen gelangt. In dem Ausdrucke für die rein periodische Schwingung $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$ müßte sich nach Lindemann eine direkte Proportionalität zwischen f u. m, nach Fajans eine umgekehrte zwischen ν und $\sqrt{m}$ ergeben. Es wird gezeigt, daß auf Grund der Lindemannschen Annahme die Schmelzpunkte von Isotopen einen der Atomgewichtsdifferenz entsprechenden Unterschied aufweisen müssen, während sich aus der Fajansschen Annahme die Übereinstimmung der Schmelzpunkte isotoper Elemente ergibt. Zur Entscheidung zwischen beiden Annahmen wurden daher die Schmelzpunkte von Chloriden isotoper Bleiarten gemessen, deren Atomgewichte vorher zu 207,15 u. 206,57 bestimmt worden waren. In Übereinstimmung mit den Befunden von Richards u. Hall (Science **47**. 1) wurden die Schmelzpunkte als übereinstimmend gefunden, während nach Lindemann ein Unterschied von etwa 2,6° zu erwarten war. Hierdurch erfährt die

Fajanssche Annahme $v^2 m$ = Konst. eine Bestätigung. Der Nachweis der übereinstimmenden Schmelzpunkte vermag jetzt eine Grundlage für die Berechnung der zu erwartenden Unterschiede in den Eigenschaften, sowie der Trennungsmöglichkeiten von Isotopen zu bilden. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 59—60. 1/2 Chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.) J. Meyer

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Beyschlag, *Der Mineral-„Reichtum" der Türkei.* Vf. warnt vor Überschätzung des Mineralreichtums der Türkei. Die wichtigsten VV. von Bodenschätzen in Kleinasien werden besprochen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **26**. 81—88. Juni 1918.) Bister.

G. Berg, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Arsenkieslagerstätte von Rothenzechau.* Das Arsenkieslager wird in der Tiefe im Südwesten plötzlich bis auf ein schmales Arsenkiestrum durch mächtige Magnetkiesmassen abgelöst. Hinsichtlich der früher (Festschrift zum XII. Allgem. Deutsch. Bergmannstag. Breslau 1913) nicht geklärten genetischen Beziehungen werden jetzt, nachdem neue Aufschlußarbeiten während des Krieges vorgetrieben worden sind, folgende Schlußfolgerungen gezogen: „Der Magnetkies bildet eine Linse, der Arsenkies einen Lagergang, der sich an diese Linse anschart. Das Ganze ist durch eine Verwerfung mit geringer Schleppung geteilt. Die Magnetkieslinse ist offenbar die kontaktmetasomatische Verdrängung einer teilweise in Kalksilicat umgewandelten Kalklinse. Vereinzelt sind Spuren einer abgeschnittenen Magnetkiesschale auch im Hangenden des Arsenkieses sichtbar. Wahrscheinlich hat auch eine geringe sekundäre Umsetzung und Wanderung von Magnetkies beim Absatz des Arsenkieses stattgefunden." (Ztschr. f. prakt. Geologie **26**. 177—78. Dez. 1918.) Bister.

F. Beyschlag, *Neuere Beobachtungen an den Bauxitlagerstätten des Bihargebirges in Ungarn.* Ausführliche Beschreibung der geologischen Verhältnisse der Bauxitlager des Bihargebirges. Das Erz wird um so fester und härter, um so ausschließlicher aus Diaspor bestehend, je mehr man sich der Grenze der nahen Eruptivergüsse nähert, während gleichzeitig die Marmorisierung des Kalkes u. die Kontaktmineralien zunehmen. Der Bauxit ist als lateritisches Verwitterungsprodukt entstanden auf dem am Ende der Malmzeit Land gewordenen einstigen Meeresboden durch Auflösung und Fortführen des Kalkgehaltes und gleichzeitige Konz. des ursprünglich vorhandenen Tonerde-, Eisen- u. Kieselsäuregehaltes, ohne fremde Zufuhr. Bei den darauffolgenden mechanischen Verschiebungen der Verwitterungsmasse haben gleichzeitig chemische Verschiebungen des Metallgehaltes durch Oxydationsmetasomatose stattgefunden. (Ztschr. f. prakt. Geologie **26**. 35—40. März 1918.) Bister.

P. Krusch, *Die Eisenerze der Campine (Raseneisenerze und Campineerze) und ihre wirtschaftliche Bedeutung.* Die Angabe von Keilhack und Klautzsch, daß bei den von Lespineux zusammengefaßten Eisenerzlagerstätten der Campine (Belgien) streng zu unterscheiden ist zwischen den in den Senken vorkommenden Raseneisenerzen und den allein als solche zu bezeichnenden „Campineerzen" der dazwischenliegenden flachen Plateaus, wird bestätigt. Die Campineerze sind vorläufig als unbauwürdig anzusehen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **26**. 54—57. April 1918.) Bister.

G. Berg, *Mikroskopische Untersuchung an Erzen von Bor in Serbien.* Auf Grund der mikroskopischen Unters. erklärt Vf. die Kupfererzlagerstätte von Bor als eine metasomatische Kieslagerstätte, die als das Endprodukt propylitischer Gesteinsumwandlung aufzufassen ist. Die von Lazarevic (Ztschr. f. prakt. Geologie 1912; vgl. Montan. Rundsch. **61**. 611; C. **1914**. I. 180) behauptete primäre Natur des größten Teiles der Enargitkrystalle kann nicht bestätigt werden. Die in den

Dünnschliffen beobachteten Enargitkrystalle sind entweder zweifellos sekundär oder nicht beweisend für das Vorhandensein primären Enargits. Der Covellin ist sicher noch jünger als der Enargit. Wahrscheinlich muß eine zweistufige Zementationsneubildung angenommen werden, eine ältere tiefergreifende, die den Enargit erzeugte, und eine jüngere, die in nächster Nähe der Oberfläche den Enargit in Covellin umwandelte. (Ztschr. f. prakt. Geologie **26**. 108—9. Juli 1918.) Bister.

W. Wolff, *Braunkohlenvorkommen in Kilikien.* Beschreibung einiger unbedeutenden Braunkohlenflöze, hauptsächlich desjenigen von Nemrun in der Nähe von Tharsus, das wegen schlechter Transportverhältnisse den Abbau nicht lohnt. (Ztschr. f. prakt. Geologie **26**. 73—75. Mai 1918.) Bister.

Fritz Kerner von Marilaun, *Ursprung, Vorkommen und Beschaffenheit der dalmatinischen Asphaltlagerstätten.* Die an Zonen stärkster Störungen gebundenen Asphaltlagerstätten Dalmatiens weisen nach Form und Beschaffenheit eine große Mannigfaltigkeit auf. Man unterscheidet zwei Hauptgruppen: Infiltrationen und Imprägnationen des Gesteins. Die ersteren treten in sieben verschiedenen Formen auf: weitmaschige, engmaschige, vollständige Infiltrationen, Ausfüllung klaffender Lücken, Auftreten des Erdpechs als Kittmasse von Breccien, Gemisch von Asphalt mit kleinsten Kalkstückchen, Erscheinen von Asphalt auf Schichtfugen und Ablösungsflächen dünnplattig bis dünnblättrig abgesonderter Kalkmergel. Bituminöse Imprägnationen treten in verschiedenen Gesteinen auf: im Dolomit, in Kreidekalken, in reinen Kalken, im Kalkmergel und Mergelschiefer. Sie treten entweder zonenweise oder in unregelmäßiger Weise auf, oder sie durchdringen ganze Dolomitbänke vollständig. In praktischer Beziehung spielen die Imprägnationen im allgemeinen eine wichtigere Rolle als die Füllungen von Klüften. Das bituminöse Gestein der Tertiärschichten des Monte Promina ist in Benzin fast unlöslich. Nach Säurebehandlung bleibt eine lignitartige Substanz zurück, die Benzin nur schwach färbt und beim Erhiten sehr leicht schmilzt. Das Erdpech von Dolac am Mosor wird durch CS_2 vollständig ausgezogen. Ähnlich verhalten sich die Asphaltkalke von Brazza und Vergorac. Der Prozentgehalt an Bitumen schwankt innerhalb weiter Grenzen (5—40%). (Petroleum **15**. 489—494. 20/1. 549—52. 1/2. 629—32. 16/2. Wien.) Rosenthal.

D. Organische Chemie.

Edward Barnes, *Die Einwirkung von Brom auf Calciumcarbid.* Der Vf. erhielt durch Einw. von Brom auf Calciumcarbid in der Kälte während einiger Wochen Calciumbromid und *Hexabromäthan*, C_2Br_6. (Chem. News **119**. 260—61. 5/12. 1919.) Jung.

J. Guyot und **L.-J. Simon**, *Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid und Oleum auf Methylalkohol. Darstellung von Dimethylsulfat.* Nach früheren Darlegungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 655; C. **1920**. I. 153) ist zur Erzielung möglichst hoher Ausbeuten an Dimethylsulfat Oleum der gewöhnlichen H_2SO_4 vorzuziehen. Man führt eine Mischung von Methylalkohol mit H_2SO_4 von 66° Bé. unter Vermeidung unzulässiger Erwärmung durch Einleiten der berechneten Menge SO_3 bezw. Eintragen der entsprechenden Menge Oleum von 60% in ein Gemisch von H_2SO_4 u. Methylschwefelsäure über, das nun bei länger fortgesetzter Vakuumdest. Dimethylsulfat liefert. Übrigens kann man auch direkt Methylalkohol mit 60%igem Oleum unter Kühlung mischen; nach der Gleichung

$$[SO_3 + 0{,}53 H_2SO_4] + CH_3OH = 0{,}53 H_2SO_4 + CH_3\cdot O\cdot SO_3H$$

sind auf 100 Tle. Methylalkohol 400 Tle. 60%iges Oleum erforderlich. Die Ausbeute betrug in allen Fällen 90—95% der Theorie. Die unbefriedigenden Ausbeuten, die andere Autoren bei ähnlichen Verfahren erhielten (vgl. Ullmann, Liebigs Ann. **327**. 106; C. **1903**. I. 1213), erklären sich außer durch einen schäd-

lichen Überschuß an Schwefelsäure durch zu niedrige Destillationstempp. und unzureichende Dauer der Dest. Dimethylsulfat läßt sich ferner vorteilhaft nach einem schon von Regnault angegebenen Verf. aus SO_3 u. *Dimethyläther*, der bei vielen Prozessen ungenutzt entweicht, darstellen. Das Gas wird bei langsamem Einleiten von Oleum ohne wesentliche Erwärmung quantitativ absorbiert, und die Dest. des so entstehenden Gemisches erfordert weniger Aufmerksamkeit und nicht so hohe Tempp. wie die oben beschriebene Darst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 795 bis 797. 3/11. 1919.) Richter.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Über die katalytische Reduktion der halogenierten Essigsäureester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 238; C. **1905**. II. 750.) Die *Äthylester* der *Chloressigsäure*, *Dichloressigsäure*, *Trichloressigsäure* und *Bromessigsäure* werden durch Wasserstoff und Nickel bei 300° glatt zu *Essigester* und Halogenwasserstoff reduziert. Als einzige Nebenprodd. wurden sehr geringe Mengen Acetaldehyd und Äthylen erhalten, die von einer sekundären Hydrierung und Spaltung des Essigesters herrühren, wie durch Verss. mit diesem festgestellt wurde. Essigester selbst ist also gegen Hydrierung bei 300° sehr widerstandsfähig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 758—61. 3/11. [27/10.*] 1919.) Richter.

Friedrich C. G. Müller, *Die unmittelbare Darstellung von Kohlenoxyd durch Verbrennung von Kohle mittels reinen Sauerstoffs.* Beim Verbrennen von *Holzkohle* in einem Glasrohr mit Sauerstoff treten erhebliche Mengen *CO* auf, dessen Menge bei gesteigerter Temp. zunimmt. Wenn man die O-Zufuhr steigert, indem man den Sauerstoff einsaugt und einen Unterdruck erzeugt, erzielt man ein Gas, das zu 85% aus CO besteht. Die Holzkohle muß klein, unter Linsengröße, gekörnt sein. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 36. 3/2. Brandenburg.) Jung.

Jakob Meisenheimer, *Über die Einwirkung von N-Phenylhydroxylamin auf aromatische Nitrokörper.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper in alkal. Lsg. entstehen nach früheren Beobachtungen (vgl. Meisenheimer und Patzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2533; C. **1906**. II. 865) nitrierte Amine, in denen die Aminogruppe in o,p-Stellung zu den Nitrogruppen eingetreten ist. Der ungewöhnliche Verlauf der Substitution weist darauf hin, daß nur die verschiedene Natur des einwirkenden Reagenses bezw. des neu eintretenden Substituenten, nicht aber, wie Vorländer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 277; C. **1919**. I. 518) annimmt, die elektrische Ladung des Kernkohlenstoffatoms, für den Ort der Substitution bestimmend ist. Phenylhydroxylamin reagiert in alkal. Lsg. mit *o-* u. *p-Dinitrobenzol* offenbar ähnlich wie Hydroxylamin. Versetzt man dagegen eine alkoh. Lsg. von *1,3-Dinitro-* oder *1,3,5-Trinitrobenzol* und 3—4 Mol. Phenylhydroxylamin mit alkoh. KOH, so entsteht neben viel *Azoxybenzol* ein Gemisch der beiden isomeren Formen des *3-Nitro-* bezw. *3,5-Dinitro-1-azoxybenzols*:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 3C_6H_5\cdot NH\cdot OH = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2O\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot N_2O\cdot C_6H_5 + 3H_2O,$$

indem das zunächst entstehende Anlagerungsprod (I.) der Reduktion anheimfällt. Die beiden 3-Nitro-1-azoxybenzole (II. und III.) liefern bei vorsichtiger Reduktion dasselbe *3-Nitro-1-hydrazobenzol.* Weitere Substitution im aromatischen Kern beeinflußt die Anlagerungsfähigkeit der Nitrogruppen in den m-Di- u. Trinitroverbb. stark: *2,4,6-Trinitrotoluol* und *2,4,6-Trinitrophenetol* reagieren in ganz anderer Weise, *2,4,6-Trinitro-1,3-xylol* blieb fast unverändert. Analog dem m-Dinitrobenzol reagiert *2,4-Dinitrotoluol* unter B. der beiden isomeren *3-Nitro-4-methyl-1-azoxybenzole* und einer geringen Menge *2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol.* Die Bildung von Anlagerungsprodd. entsprechend Formel I. ist offenbar nur bei unbesetzten o-Stellungen möglich; im Einklang hiermit wurde aus *2,6-Dinitrotoluol* nur *2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol* erhalten. Im allgemeinen wird also die Reaktionsfähigkeit der m-Di- und Trinitroverbindungen gegenüber Phenylhydroxylamin durch Kernsubstitution ähnlich beeinflußt wie gegenüber Hydroxylamin. Die Neigung zur

B. von lockeren Additionsverbb. wird durch Substitutionen im Benzolkern anscheinend in ähnlichem Maße vermindert. Eine Additionsverb. von 1,3,5-Trinitrobenzol mit Azoxybenzol wurde aus Trinitrobenzol u. Phenylhydroxylamin beim Stehen in alkoh. Lsg., offenbar durch Selbstzers. des Phenylhydroxylamins, erhalten. Die Angaben über Dis-Trinitrobenzol-Azobenzol (K. A. HOFMANN und KIRMREUTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1764; C. **1910**. II. 301) konnten bestätigt werden. Mit 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrophenetol, 1,3-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrotoluol liefert Azobenzol keine Additionsverbb. Von Azoxybenzol wurden Anlagerungsprodd. an 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3-Dinitrobenzol erhalten, dagegen nicht an 2,4,6-Trinitrophenetol und 2,4-Dinitrotoluol.

I. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : O$ / $NaO \quad N(OH) \cdot C_6H_5$ II. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(:O) : N \cdot C_6H_5$

III. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N(:O) \cdot C_6H_5$

Experimenteller Teil (mit **Iwan Smolnikoff**). *3,5-Dinitro-1-azoxybenzol.* Man versetzt ein Gemisch von 10 g 1,3,5-Trinitrobenzol in 250 ccm Methylalkohol und 20 g N-Phenylhydroxylamin in 60 ccm Methylalkohol allmählich mit 10 ccm 25%ig. methylalkoh. KOH bei höchstens 50°. Durch verlustreiches Umkrystallisieren aus Essigester wurde das höher schmelzende Isomere isoliert. Fast farblose, zwl. Krystalle, F. 171—173°. — *α- u. β-3-Nitro-1-azoxybenzol.* Analog aus 1,3-Dinitrobenzol. Das Rohprod. ist zwl. in A., sll. in Bzl., Aceton und Essigester. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren der schwerst lösl. Anteile aus Aceton erhält man die *α*-Verb. Gelbliche Nadeln, F. 120—121°; l. in 5 Tln. sd. Aceton, in 25 Tln. h. A., wl. in h. W. Durch langes Kochen mit W. wird der F. nicht verändert. Die in den Mutterlaugen befindliche *β*-Verb. wird aus ziemlich viel A. oder wenig Aceton umkrystallisiert und durch Wasserdampfdest., die äußerst langsam verläuft, gereinigt. Hellgelbe Nadeln aus absol. A., F. 86—88°. Beide 3-Nitro-1-azoxybenzole liefern beim Behandeln der alkoh.-ammoniakal. Suspension mit H_2S bei 0° u. nachträglichem Erwärmen auf 35—40° *3-Nitro-1-hydrazobenzol.* Gelbe Krystalle aus A., F. 85—86°. Liefert beim Kochen mit HgO und A. 3-Nitro-1-azobenzol vom F. 95—96°. — *α- und β-3-Nitro-4-methyl-1-azoxybenzol.* Aus 2,4-Dinitrotoluol. Die durch Umkrystallisieren aus Aceton rein erhaltene *α*-Verb. schm. bei 123 bis 124°. Gelbliche Krystalle; zwl. in k. A., zll. in Aceton. Die *β*-Form wurde durch langdauernde Wasserdampfdest., Krystallisation des Destillats aus Aceton u. mechanische Trennung der in Körnchen abgeschiedenen *β*-Verb. von der in Blättchen krystallisierenden *α*-Verb. rein erhalten, F. 119—120°. Neben den vorgenannten Prodd. wurde in sehr geringer Menge *2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol* (?) erhalten. — *3-Nitro-4-methyl-1-azobenzol* wurde aus der entsprechenden Azoxyverb. wie oben erhalten. Orangerote Nadeln aus A., F. 103—104°. Entsteht auch aus Nitrosobenzol und 4-Amino-2-nitrotoluol in Eg. bei Zimmertemp. — *2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol.* Aus 2,6-Dinitrotoluol. Wenig gefärbte, zwl. Krystalle aus Aceton, F. 189 bis 190° (vgl. BRAND, ZÖLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3328; C. **1907**. II. 796). — *Dis-1,3,5-trinitrobenzol-Azoxybenzol.* Aus den Komponenten in A. Hellgelbe Blättchen aus A. oder Essigester, F. 123—124°. Beim Kochen mit W. verflüchtigt sich das Azoxybenzol. Wurde auch aus Trinitrobenzol u. N-Phenylhydroxylamin in A. in Nadeln und Blättchen erhalten, neben sehr wenig *3,5,3',5'-Tetranitro-1-azoxybenzol* vom F. 184—185°. — *Dis-2,4,6-trinitrotoluol-Azoxybenzol*, $C_{26}H_{20}O_{13}N_8$. Aus 1 g Trinitrotoluol und 2 g Azoxybenzol in 30 ccm A. Gelbliche Blättchen, F. 64—66°. Wird durch A. zerlegt. — *1,3-Dinitrobenzol-Azoxybenzol*, $C_{18}H_{14}O_5N_4$. Beim Erkalten einer Lsg. von 1,7 g Dinitrobenzol u. 2 g Azoxybenzol in 10 ccm A. oder aus Dinitrobenzol und Phenylhydroxylamin in A. Gelbliche Tafeln, F. 52 bis 54°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 358—69. 14/2. [14/1.] Berlin, Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.) RICHTER.

G. Reddelien, *Über Kondensationsprodukte von p-Aminoazobenzol mit Ketonen und Aldehyden.* Es werden Salzbildung und Halochromie an Derivaten der Form $>C:N^{(1)}\cdot C_6H_4\cdot N^{(4)}:N\cdot C_6H_5$ untersucht, bei denen chinoide Umlagerung wie beim p-Aminoazobenzol nicht möglich ist. Analog wie bei den Ketonanilen (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1355; C. **1914**. I. 2050) wird bei einigen solchen Derivaten ausgesprochene Halochromie beobachtet; in diesen wird das Säuremolekül durch den Stickstoff der —C:N-Gruppe gebunden, die stärker basisch als die Azogruppe ist (vgl. Vf., Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 220; C. **1915**. I. 831). Verbb. der obigen Form mit Dimethylaminogruppen hingegen lassen keine Halochromie erkennen, vermutlich, weil die Säure an die Dimethylaminogruppen angelagert wird. — Die Hydrochloride der unten beschriebenen Verbb. fallen beim Einleiten von trocknem HCl in die benzolischen Lsgg. aus. Sie werden, mit einer Ausnahme (s. u.), durch Spuren von Feuchtigkeit zers., wobei sie sich glänzend blauschwarz färben.

[(*Diphenylmethylen*)-*p-amino*]-*azobenzol*, $C_{25}H_{19}N_3 = (C_6H_5)_2C:N^{(1)}\cdot C_6H_4\cdot N^{(4)}:N\cdot C_6H_5$, aus 5,2 g *Benzophenonanil* (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2720; C. **1913**. II. 1668), 4 g *p-Aminoazobenzol* und etwas Aminoazobenzolhydrobromid beim Erwärmen auf 170—230° unter 15 mm Druck. Derbe, orangegelbe, nach Rot dichroitische Krystalle aus A., zuweilen in zwei verschiedenen Formen vom gleichen F. 123°; wl. in A., ll. in Chlf., Ä., Bzl.; wird von Salzsäure in Aminoazobenzol und Benzophenon zerlegt, die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangerot; bildet ein orangerotes, zersetzliches Monohydrochlorid(?) und ein samtrotes, krystallinisches *Dihydrochlorid*, $C_{25}H_{19}N_3\cdot 2HCl$. — [*Fluorenyliden-p-amino*]-*azobenzol*, $C_{25}H_{17}N_3$, aus 4 g *Fluorenonanil* (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2721; C. **1913**. II. 1668), 3,1 g p-Aminoazobenzol und etwas Aminoazobenzolhydrobromid beim Erwärmen auf 140—190° unter 12 mm Druck. Rosetten feiner Nadeln, goldgelb u. rot schimmernd, aus A., F. 141—142°, zwl. in A., mäßig in Eg., leicht in Chlf., Ä. und Bzl. l.; wird durch sd. Salzsäure langsam gespalten; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist zinnoberrot. — *Cinnamyliden-p-aminoazobenzol*, $C_{21}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N^{(1)}\cdot C_6H_4\cdot N^{(4)}:N\cdot C_6H_5$, beim Kochen von 2 g *Zimtaldehyd* und 3 g p-Aminoazobenzol in 100 ccm A. (15 Min.). Orangegelbe, dichroitische Blättchen, F. 137—138°; purpurrot l. in konz. H_2SO_4; das *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{17}N_3\cdot HCl$, orangerotes Krystallpulver, hält sich 24 Stdn. unverändert, wird durch W. nur langsam hydrolysiert. — [(*p'-Dimethylaminobenzal*)-*p-amino*]-*azobenzol*, $C_{21}H_{20}N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N^{(1)}\cdot C_6H_4\cdot N^{(4)}:N\cdot C_6H_5$, durch Erhitzen von 3 g *Dimethylaminobenzaldehyd* mit 4 g p-Aminoazobenzol in A. Orangegelbe Kryställchen, F. 174—175°; in konz. H_2SO_4 orangegelb l. — [*Bis-*(*p-dimethylaminophenyl*)-*methylen*]-*p-aminoazobenzol*, $C_{29}H_{29}N_5 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N^{(1)}\cdot C_6H_4\cdot N^{(4)}:N\cdot C_6H_5$, aus 5,3 g *Auraminbase*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:NH$, 4 g p-Aminoazobenzol und etwas Aminoazobenzolhydrobromid durch Erhitzen auf 180°. Orangefarbene Nadeln, F. 232—233°, l. in A., Nitrobenzol und Pyridin; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orange. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 340—44. 14/2. [14/1.] Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) ILBERG.

R. Weinland, *Über die Eisenverbindungen einiger Phenole und organischer Säuren.* Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vfs. über die Konstitution der Verbb. des Eisens mit Phenolen und organischen Säuren auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 33—35. 3/2. 1920. [5/8. 1919.] Tübingen.) JUNG.

Hermann Kunz-Krause und **Paul Manicke**, *Über die beim pyrolytischen Abbau einiger cyclischer Oxysäuren der Benzolreihe bestehenden Gesetzmäßigkeiten.* Da die 3,4-Dioxyzimtsäure und die Oxycumarsäure beim Erhitzen quantitativ CO_2 abspalten, so wurden die *Salicyl-*, *Protocatechu-* und *Gallussäure* daraufhin untersucht, nachdem man bisher diese Abspaltung der Carboxylgruppe als CO_2 als besondere Eigentümlichkeit dieser Säuren betrachtet hatte. Die Salicylsäure lieferte

aber beim Erhitzen auf 250—350° nur geringe Mengen von Phenol, wie denn auch nur wenig CO_2 abgespalten wurde. Das Reaktionsprod. enthält Salicylsäurephenylester. Beim Erhitzen auf 340—350° wird von zwei Molekülen Salicylsäure nur ein Molekül CO_2 abgespalten. Die beobachtete B. von Phenol weist daranf hin, daß dann die weitere Umsetzung des Salols nicht im Sinne der GRAEBEschen Auffassung, sondern gemäß der von SEIFERT (Journ. f. prakt. Ch. [2] **31**. 472) aufgestellten Gleichung stattfindet. Bei der Protocatechusäure findet beim Erhitzen auf hohe Tempp. ein glatter Zerfall in Brenzcatechin und CO_2 nicht statt. Es bildet sich vielmehr eine sublimierbare rotgelbe Masse, die als das *Tetraoxy-Anthrachinon* (*Rufiopin*) nachgewiesen werden konnte. Die Gallussäure zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° quantitativ in CO_2 und Pyrogallol, das beim weiteren Erhitzen Melangallussäure liefert. Durch weiteres Erhitzen dieser schwarzen Melangallussäure und auch durch trockene Destillation der Gallussäure selbst erhält man einen schön zinnoberrot gefärbten, aus mkr. Prismen bestehenden Körper, der als das *Hexaoxy-Anthrachinon* (*Rufigallussäure*) nachgewiesen werden konnte. Die durch pyrolytischen Abbau erzielten Überführungen der Protocatechusäure und der Gallussäure in Anthrachinonabkömmlinge sind ein neuer Beweis für die B. von Anthrachinonderivaten aus Benzolabkömmlingen ohne Mitwirkung von Kondensationsmitteln auf rein pyrogenem Wege. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 190—201. 14/2. 1920. [November 1919.] Dresden. Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule.) J. MEYER.

Charles Moureu und **Georges Mignonac**, *Über die Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen durch katalytische Oxydation. Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen.* Als ausgezeichneter Katalysator erwies sich auf Asbest niedergeschlagenes, fein verteiltes Silber, wie es aus $AgNO_3$ durch Formaldehyd erhalten wird. Leitet man das Gemisch von Alkoholdampf mit der berechneten Menge Luft über den auf 230—300° erhitzten Katalysator, so verläuft die Rk. häufig so lebhaft, daß der Katalysator rotglühend wird. Es ist daher vorteilhafter, zunächst eine unzureichende Menge Luft zu verwenden und das so erhaltene Reaktionsgemisch mit dem Rest der berechneten Menge Luft über eine zweite Katalysatorschicht zu leiten. Untersucht wurden folgende Alkohole: *Methylalkohol.* Bei 360—400° entstehen 62% *Formaldehyd*, bezogen auf umgewandelten A., neben CO, CO_2 und H. — *Äthylalkohol.* Liefert bei 340—380° 89% *Acetaldehyd*, CO_2 und CO, keine erheblichen Mengen Essigsäure. — *n. Butylalkohol.* Ausbeute an *Butanol* bei 330—350° 93%. — *Amylalkohol* liefert bei 330—350° 94% *Valeraldehyd.* Ferner liefert *Allylalkohol* 70—75% *Acrolein*, *Benzylalkohol* bei 300° 80% *Benzaldehyd*, *Zimtalkohol* bei 300° 60—70% *Zimtaldehyd*, *Isopropylalkohol* 90% *Aceton*, *sek. Butylalkohol* bei 350—400° 90—96% *Methyläthylketon.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 258—61. 2/2.) RICHTER.

G. Reddelien und **O. Meyn**, *Über Kondensationsprodukte zwischen Anilin und hydroaromatischen Ketonen.* (*Studien über Zinkchlorid als Kondensationsmittel, V.*) (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1364; C. **1914**. I. 2049.) Es ist gelungen, mit Hilfe von *Zinkchlorid-Anilin*, $ZnCl_2 \cdot 2\,C_6H_7N$, als Katalysator, die Anile verschiedener hydroaromatischer Ketone erstmalig darzustellen. Die Anile entstehen durch Erhitzen (20—30 Minuten) des Ketons mit Anilin und etwas $ZnCl_2$-Anilin auf 155—180°. Sie zeigen alle beim Erwärmen mit verd. HCl die Anilrk. (vgl. REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2715; C. **1913**. II. 1667), indem sie tiefgelbe Lsgg. geben, die sich bald durch Hydrolyse trüben und entfärben. Die meisten sind gelbe, nicht erstarrende Öle, die sich unter Aufnahme von Luftsauerstoff röten. Die Anile der ungesättigten hydroaromatischen Ketone geben in schwefelsaurer Lsg. eine tiefblaue Färbung mit HNO_3: 2 Tropfen Carvonanil in

5 ccm konz. H_2SO_4 zeigen noch 0,001 mg HNO_3 an. Diese Farbrk. wird auch durch H_2O_2, Nitrat, Chlorat oder Chromat hervorgerufen.

Menthonanil, $C_{16}H_{23}N = (CH_3)^{(1)}[(CH_3)_2CH^{(4)}]\cdot C_6H_8(:N\cdot C_6H_5)^{(3)}$, aus 10 g *l-Menthon*, 17 g Anilin und 0,5 g $ZnCl_2$-Anilin bei 160—180°. Hellgelbes Öl, Kp.$_{12}$ 158 bis 160°, gibt mit konz. H_2SO_4 eine tiefgelbe Gallerte. — *Menthon-p-toluil*, $C_{17}H_{25}N$, aus Menthon und *p-Toluidin*, Kp.$_{16}$ 178°. — *Menthon-p-anisil*, $C_{17}H_{25}ON$, aus Menthon u. *p-Anisidin*. Feine Nadeln aus PAe., F. 61,8°, Kp.$_{16}$ 195°, sll. in allen Solvenzien, zerfließt an der Luft unter Bräunung. — Aus *Pulegon* (Kp.$_{12}$ 103—104°) und Anilin entsteht *Pulegonanil*, $C_{16}H_{21}N = (CH_3)^{(1)}[(CH_3)_2C:]^{(4)}C_6H_7(:N\cdot C_6H_5)^{(3)}$, Kp.$_{13}$ 148—152°, in konz. H_2SO_4 tiefgelb l. Außerdem entsteht bisweilen ein höher sd. gelbes Öl, Kp.$_{13}$ 154—158°, das beim Erwärmen mit verd. HCl Anilin, aber kein Pulegon gibt, vermutlich *7-Anilinomenthonanil*, $C_{22}H_{28}N_2$ = Formel I. Mitunter tritt ein drittes gelbes Öl, Kp.$_{13}$ 153—156°, auf, das mit HCl weder Anilin, noch Pulegon liefert, wahrscheinlich *7-Anilinomenthon*, $C_{16}H_{23}ON$ = Formel II. — *Dihydrocarvonanil*, $C_{16}H_{21}N = (CH_3)^{(1)}[CH_2:C(CH_3)]^{(4)}C_6H_8(:N\cdot C_6H_5)^{(2)}$, entsteht glatt aus Anilin und *Dihydrocarvon*, Kp.$_{15}$ 170—171°, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. — *Carvonanil*, $C_{16}H_{19}N$ = Formel III., aus Anilin und *Carvon*, Kp.$_{17}$ 180—182°, mit konz. H_2SO_4 entsteht eine gelbe Gallerte. — *Campheranil*, $C_{16}H_{21}N$, aus Anilin und *Campher*, geruchlose luftbeständige Nädelchen, F. 13,5°, Kp.$_{15}$ 164,5—166°, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l.

Erhitzt man *Cyclohexanon* 20 Min. mit Anilin und etwas $ZnCl_2$-Anilin auf 155°, so entsteht hauptsächlich *Cyclohexanonanil*, $C_{12}H_{15}N$ = Formel IV., Kp.$_{19}$ 138—142°. Erhitzt man jedoch 45 Min. auf 160—180°, entsteht als Hauptprod. *Cyclohexyliden-2-cyclohexanonanil*, $C_{18}H_{23}N$ = Formel V., das auch durch Selbstkondensation des Cyclohexanonanils entsteht (9 g mit 0,5 g Anilinhydrochlorid 5 Min. auf 200° erhitzt), zähes, gelbes Öl, Kp.$_{18}$ 212—214°; erleidet beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid auf 200° nochmalige Anilinabspaltung unter B. eines dunkelgelben Öls

$$\text{I.}\ CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$$

$$\text{II.}\ CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$$

$$\text{III.}\ CH_3\cdot C\lessdot\begin{matrix}CH \text{———} CH_2\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2 \qquad \text{IV.}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C:N\cdot C_6H_5$$

$$\text{V.}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$$

$$\text{VI.}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$$

(Kp.$_{14}$ 240—250°); wird gespalten beim Erwärmen mit Salzsäure in Anilin und *Cyclohexyliden-2-cyclohexanon*, Formel VI., isoliert als *Semicarbazon*, Krystalle aus A., F. 178—180° (vgl. MANNICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 157; C. **1907**. I. 563; WALLACH, WACKER, PAULY, LIEBIGS Ann. **381**. 96; C. **1911**. II. 1799; HALLER, BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 557; C. **1911**. I. 1286). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 345—54. 14/2. [14/1.] Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) ILBERG.

G. **Reddelien**, *Über die Zersetzung von Anilen.* (*Über die katalytische Wirkungsweise von Halogenwasserstoffsäuren bei Kondensationen*, II.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2718; C. **1913**. II. 1668.) Nach der früheren Mitteilung beschleunigt halogenwasserstoffsaures Anilin bei ca. 180° die Anilbildung aus Ketonen und Anilin; der Vf. findet jetzt, daß dieselben Salze bei höherer Temp. eine Zers. der Anile unter B. von Anilin herbeiführen, so zerfällt Benzylidenanilin zum Teil nach der Gleichung:

$$2C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}>C_6H_4 + C_6H_5\cdot CH_3 + C_6H_5\cdot NH_2.$$

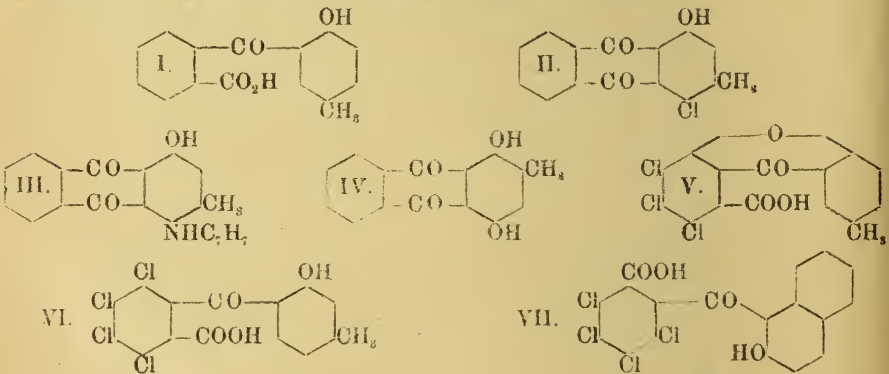
Diese Abspaltung erleiden auch *Fluorenonanil* und *Benzildianil*, aber nicht *Benzophenonanil*.

Beim Erhitzen von 15 g *Benzylidenanilin* mit 0,5 g Anilinhydrobromid auf 230—290° bilden sich außer viel braunem Harz Anilin, *Toluol und Acridin*, farblose Nadeln aus A., F. 104°, die Verb. mit $HgCl_2$ schm. bei 180°. — Aus 5 g

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>C : C<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$$

Benzophenonanil, 3,3 g *Fluoren* u. wenig Anilinhydrobromid entstehen bei 300 bis 330° Anilin, *Dibiphenylenäthan*, $C_{26}H_{18}$ = Formel I., rötliche Nadeln aus A., F. 239—240°, u. wenig *Dibiphenylenäthen* (Formel II.), ziegelrote Krystalle, F. 184°; das *Pikrat* bildet rotbraune Nadeln, F. ca. 167°. Die gleichen Prodd. entstehen unter diesen Bedingungen aus Fluorenonanil und Fluoren. (Ber. Dtsch. Chem Ges. 53. 355—58. 14/2. [14/1.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) ILBERG.

Fritz Ullmann und **Walter Schmidt**, *Über die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen durch Aluminiumchlorid.* Phenole lassen sich mit Phthalsäureanhydrid bei Ggw. von $AlCl_3$ unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel kondensieren, wobei durchweg in recht guter Ausbeute [Oxybenzoyl]-benzoesäurederivate entstehen. Der Eingriff der Carbonylgruppe des Phthalsäureanhydrids erfolgt bei diesen Kondensationen zum größten Teil in der *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe der Phenole. Geht man vom Tetrachlorphthalsäureanhydrid aus, so entstehen lediglich [o-Oxybenzoyl]benzoesäurederivate, die sich durch Behandeln mit Alkalien in Xanthonderivate überführen lassen.



2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure, $C_{15}H_{12}O_4$ (I.), durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p-Kresol* in Acetylentetrachlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ neben *Oxymethylanthrachinon* erhalten; farblose, prismatische Spieße vom Kp. 194 bis 195° (korr.) aus Bzl.; ll. in A., Ä. und Eg.; l. in Bzl. u. Toluol in der Wärme; ebenso l. in Aceton, swl. in h. W.; l. in Alkalien mit kräftig gelber Farbe; die Lösungsfarbe in konz., k. H_2SO_4 ist gelb u. geht beim Erhitzen in Orangerot über. — *1-Oxy-4-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_3$, aus 2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure durch Erwärmen in konz. H_2SO_4; rotgelbe Nadeln vom F. 175° (korr.) aus Bzl.-Lg. + A.; l. in der Kälte in Eg., Bzl. und Toluol, in der Wärme in Lg.; A. u. Ä.; Alkalien lösen es mit blutroter, konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. — Bei der analogen Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol entstehen zwei isomere Säuren, *2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* und *4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, und geringe Mengen von *m-Kresolphthalein*. Die beiden isomeren Säuren werden durch fraktionierte Krystallisation aus Nitrobenzol getrennt. — *4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* (p-Säure), $C_{15}H_{12}O_4$; farblose, rhombische Blättchen vom F. 219—220° (korr.) aus h. W.; schwerer l. in Nitrobenzol als die

o-Verb.; l. mit schwach gelber Farbe in Alkalien. — *2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* (o-Säure), prismatische Spieße vom F. 211—212° (korr.) aus Eg.; gut l. in A., Ä. und Eg.; sll. in Aceton; wl. in Bzl., in der Wärme l. in Xylol u. Toluol; sll. in h. Nitrobenzol; swl. in h. W.; Alkalien nehmen sie mit kräftig gelber Farbe auf.

Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *o-Kresol* entstehen *2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* u. *4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* neben *o-Kresolphthalein*. Die Trennung der isomeren Säuren erfolgt analog vorstehender Art. — *2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_4$, prismatische Spieße vom F. 196 bis 197° (korr.), aus CH_3COOH gut l. in A., Ä. und Eg.; ll. in Aceton u. Toluol, sll. in h. Nitrobenzol, wl. in h. W.; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, farblose, rhombische Blättchen vom F. 224—226° (korr.) aus W.; schwerer l. in Nitrobenzol, besser l. in h. W. als die isomere Säure; l. in Alkalien mit schwach gelber Farbe. — Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *Phenol* entstehen 1) *2'-Oxy-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_4$, prismatische Spieße vom F. 171—172° (korr.); sll. in A., Ä. und Eg.; in der Wärme in Aceton und Nitrobenzol, wl. in Bzl.; wl. in h. W.; l. in Alkalien mit gelber Farbe; 2) *4'-Oxy-2-benzoylbenzoesäure* (p-Säure), rhombische Blättchen vom F. 210° (korr.); leichter l. in h. W. und weniger l. in Nitrobenzol als die o-Säure; l. mit schwach gelber Farbe in Alkalien; 3) geringe Mengen von Phenolphthalein. — Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p-Chlor-m-kresol* entsteht *2'-Oxy-4'-methyl-5'-chlor-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_{11}O_4Cl$, farblose, prismatische Spieße vom F. 205—206° (korr.), l. in Toluol und Bzl. in der Wärme; ll. in A., Ä., Eg. und Aceton; wl. in h. W.; die Lösungsfarbe in Alkalien ist kräftig gelb; in konz. H_2SO_4 blutrot. Mittels Schwefelsäuremonohydrat läßt sich diese Säure überführen in *1-Oxy-3-methyl-4-chloranthrachinon*, $C_{15}H_9O_3Cl$ (II.), orangerote Nadeln vom F. 177° (korr.) aus Bzl.-Lg. oder A.; l. in Bzl., l. w. in Lg.; gut l. in A., Ä., Eg. und Aceton; l. in Alkalien mit roter, in konz. H_2SO_4 mit kräftig orangeroter Farbe; durch Kondensation mit p-Toluidin unter Anwendung von Kupfer als Katalysator entsteht *1-Oxy-3-methyl-4-p-toluidinoanthrachinon*, $C_{22}H_{17}O_3N$ (III.), blauviolette Nadeln vom F. ca. 191° (korr.) aus wenig Eg., l. in Bzl. und Toluol; in der Wärme ll. in Eg. mit blauvioletter Farbe, swl. in Ä. und in A.; in konz. H_2SO_4 ist es mit gelbbrauner Farbe l. Nach D.R.P. 203083 (C. **1908**. II. 1659) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. läßt sich unter Innehaltung einer Temp. von 150—160° im Oxymethylchloranthrachinon das Chlor durch OH mittels Behandeln mit konz. H_2SO_4 und Borsäure ersetzen und erhalten *1,4-Dioxy-2-methylanthrachinon* oder *2-Methylchinizarin*, $C_{15}H_{10}O_4$ (IV.), carminrote Nadeln vom F. bei 177° (korr.); l. in Bzl. und Toluol, in Lg. mit gelbroter Farbe; in A. und Ä. in der Wärme mit oranger, grün fluorescierender Farbe, in Eg. mit roter, in konz. H_2SO_4 mit carminroter, in NaOH mit blauvioletter Farbe.

Nach Pat. 273341 (C. **1914**. I. 1719) läßt sich durch Oxydation mittels salpetriger Säure bei Ggw. von H_2SO_4 und Borsäure das Oxymethylchloranthrachinon überführen in *1,4-Dioxyanthrachinon-2-carbonsäure* oder *Chinizarin-2-carbonsäure*, $C_{15}H_8O_6$, carmoisinrote Nadeln vom F. 249—250° (korr.); die Reinigung und Krystallisation der Säure erfolgt über das Pyridinsalz, das gut krystallisiert; wl. in A., Ä. und Bzl., leichter l. in Xylol, Toluol und Aceton; in der Wärme l. in Eg.; diese Lsgg. sind orangerot. Die Lsg. in Soda ist blau, in konz. H_2SO_4 bläulichrot. — *1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulfaminoanthrachinon*, $C_{22}H_{17}O_5NS$, aus Oxymethylchloranthrachinon, K-Acetat, p-Toluolsulfamid und Cu-Acetat in sd. Amylalkohol (vgl. Ullmann und Fodor, Liebigs Ann. **380**. 317; C. **1911**. I. 1635), gelbbraune Nadeln aus Eg., F. bei 213—214° (korr.); l. in Bzl., Aceton und Eg. mit gelber Farbe; wl. in A. und Ä.; Lsg. in Alkalien ist rotviolett; in konz. H_2SO_4 kirschrot.

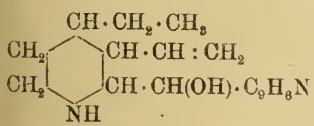
— *1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon*, $C_{15}H_{11}O_3N$, durch Verseifung der vorher beschriebenen Verb. mit konz. H_2SO_4 in der Wärme; violette, metallglänzende Nädelchen vom F. bei 257—258° (korr.) aus Toluol; gut l. in Bzl. und Aceton; wl. in A. u. Ä.; konz. H_2SO_4 löst gelbrot; h., verd. NaOH violett. — *1-Oxy-3-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_3$, durch Behandeln von 1-Oxy-3-methyl-4-chloranthrachinon mit Ca-Acetat und Cu-Acetat in Ggw. von Naphthalin in der Hitze, F. bei 178° (korr.), l. in der Kälte in Bzl. und Nitrobenzol, in der Wärme in Lg., A., Ä., Eg. u. Aceton; Lsg. in Alkalien blutrot, in konz. H_2SO_4 orangerot. — *2'-Oxy-5'-methyl-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_8O_4Cl_4$, durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit p-Kresol mittels $AlCl_3$ in Acetylentetrachlorid; F. 232—235° (korr.); schwach gelbliche, rhombische Platten aus CH_3OH u. Xylol; ll. in A. und Ä. und CH_3OH; l. in sd. Bzl., leichter l. in Eg., Xylol und Aceton. — *2-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*, $C_{15}H_7O_4Cl_3$ (V.), durch Kochen vorher beschriebener Säure mit Alkalien (Na_2CO_3 oder NaOH); farblose, prismatische Nadeln vom F. 263—266° (korr.) aus A.; l. in Bzl., Xylol, Toluol, A., Eg. und Aceton; konz. H_2SO_4 löst sie mit gelber Farbe; die Lsg. fluoresciert grün. — *2'-Oxy-4'-methyl-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_8O_4Cl_4$ (VI.), analog aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit p-Kresol, schwach gelbliche, prismatische Platten vom F. 226—228° (korr.) aus Eg. und Toluol. — *3-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*, $C_{15}H_7O_4Cl_3$, durch Kochen der vorbeschriebenen Säure mit 33%ig. NaOH; prismatische Nadeln vom F. 254—256° (korr.) unter Zers. aus A. — *2'-Oxy-3'-methyl-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{15}H_8O_4Cl_4$, durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit o-Kresol; gelbe, rhombische Platten vom F. 222 bis 225° (korr.) aus Eg., Lösungsfarbe in NH_3 war gelb. — *4-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*, $C_{15}H_7O_4Cl_3$, durch Kochen mit 33%ig. NaOH, farblose, prismatische Nadeln vom F. 270—273° unter Zers. aus A. — *2'-Oxy-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_6O_4Cl_4$, durch Kondensation aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Phenol analog oben, farblose, borsäureähnliche Blättchen vom F. 216 bis 218° (korr.) nach dem Umkrystallisieren aus Xylol und Essigsäure; gleiche Eigenschaften wie des aus Tetrachlorphthalsäureanhydrids mit p-Kresol dargestellten Säurederivats. — *5,6,7-Trichlorxanthon-8-carbonsäure*, $C_{14}H_5O_4Cl_3$, durch Kochen mit NaOH aus der vorher beschriebenen Säure; farblose, prismatische Nadeln vom F. 261—264° (korr.) aus Alkohol. — *2'-Oxy-3,4,5,6-tetrachlor-2-α-naphthoylbenzoesäure*, $C_{18}H_8O_4Cl_4$ (VII.), aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid u. β-Naphthol, gelbliche, rhombische Platten vom F. 214—217° (korr.); ll. in A. und Ä., in der Hitze in CH_3OH; wl. in Bzl.; l. in Toluol, Nitrobenzol, Eg. und Aceton; Lsg. in Alkalien ist gelb u. gibt bei längerem Kochen *4',5',6'-Trichlor-1,2-naphthoxanthon-1'-carbonsäure*, $C_{18}H_7O_4Cl_3$, Nadeln vom F. 273—275° (korr.) unter Zers.; wl. in Ä. und Bzl.; l. in der Wärme in Nitrobenzol; konz. H_2SO_4 gibt gelbrote Lsg. mit grüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2098—2118. 8/11. [9/10.] 1919. Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) Pflücke.

G. **Reddelien**, *Über Kondensationsprodukte von Benzylamin mit aromatischen Ketonen.* Benzophenon reagiert mit Benzylamin allein fast gar nicht (vgl. Hantzsch, v. Hornbostel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 3006; C. **98**. I. 339); der Vf. zeigt, daß der früher von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2718; C. **1913**. II. 1668) bei der Kondensation des Benzophenons mit Anilin angewendete Zusatz von wenig Halogen-H, $ZnCl_2$ oder $ZnCl_2$-Amminsalz die n. Rk. bewirkt. Die ohne Zusatz n. verlaufende Rk. zwischen Acetophenon und Benzylamin (vgl. Hantzsch, v. Hornbostel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 3007; C. **98**. I. 339) führt in Ggw. der erwähnten Mittel zu 2,4,6-Triphenylpyridin, das identisch ist mit den auf anderen Wegen erhaltenen Prodd. von Engler, Heine (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**. 639), Riehm (Liebigs Ann. **238**. 27), Wislicenus, Newmann (Liebigs Ann. **302**. 240;

C. **98**. II. 924), Thomae (Arch. der Pharm. **244**. 650; C. **1907**. I. 809); daneben entstehen Benzylamin, bezw. Dibenzylamin und Methan.

Benzophenonbenzylimid, $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2C : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Erhitzen von je 5 g *Benzophenon* und *Benzylamin* mit 2 Tropfen verd. HCl auf 180°, farblose Rosetten aus A., F. 60—61°, ll. in h. A., wird durch Mineralsäuren in die Komponenten gespalten, farblos l. in konz. H_2SO_4. — *Acetophenonbenzylimid*, durch 3-stdg. Kochen von 17 g *Acetophenon* und 15 g *Benzylamin*, glashelle Nadeln aus 90%ig. A., F. 44,5°. — *2,4,6-Triphenylpyridin*, $C_{23}H_{17}N$, durch halbstdg. Erhitzen von 17 g Acetophenon mit 15 g Benzylamin und etwas Bromwasserstoffsäure oder $ZnCl_2$-Ammoniak oder $ZnCl_2$-Benzylamin auf 180°, verfilzte Nadeln aus A. oder Eg., F. 135—136°, wird zur völligen Reinigung aus konz. Salzsäure umkrystallisiert u. mit NH_3 in die Base zurückverwandelt; farblos mit blauer Fluorescenz in konz. H_2SO_4 l. Entsteht auch durch Erhitzen von 10 g Acetophenonbenzylimid und 0,5 g Benzylaminhydrochlorid auf 180°; daneben entstehen *Dibenzylamin*, dessen *Benzoylverb.* Nadeln aus A., F. 112—113°, bildet (vgl. Franzen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2466; C. **1909**. II. 593) und Benzylamin (*Benzoylverb.*, F. 106°; vgl. Beckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 3332; C. **91**. I. 71). — *2,4,6-Triphenylpyridinhydrochlorid*, $C_{23}H_{17}N \cdot HCl$, farblose Nadeln, sll. in A. mit blauer Fluorescenz, verliert beim Stehen allmählich HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 334—40. 14/2. [14/1.] Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) Ilberg.

E. Léger, *δ-Cinchonin und seine Isomeren; seine Beziehungen zum Nichin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 404; Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 571; C. **1919**. I. 1034. **1920**. I. 384.) δ-Cinchonin von Jungfleisch u. Léger (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 29; C. **94**. I. 325) erwies sich als Gemenge zweier Basen, für die die Namen *α-Cinchonhydrin* und *β-Cinchonhydrin* vorgeschlagen werden. α-Cinchonhydrin ist nach F. und Drehungsvermögen identisch mit dem δ-Cinchonin von v. Arlt (Monatshefte f. Chemie **20**. 425; C. **99**. II. 772), v. Löwenhaupt (Monatshefte f. Chemie **19**. 461; C. **98**. II. 984) und Langer (Monatshefte f. Chemie **22**. 157; C. **1901**. I. 1054). — α-Cinchonhydrin. Nadeln aus Ä., F. 144,4°, swl. in Ä. Für p = 1 ist $[\alpha]_D = +196,8°$ (in 2 Äquivalenten wss. HCl), = +139,8° (in absol. A.). — β-Cinchonhydrin. Nadeln aus Ä., F. 155,8°, swl. in Ä. Für p = 1 ist $[\alpha]_D = +106°$ (in 2 Äquivalenten wss. HCl), = +72,16° (in absol. A.). Beide Basen liefern mit Acetanhydrid *Diacetylderivate*, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (C_2H_3O)_2$, aus denen durch Verseifung unverändertes Ausgangsmaterial wiedergewonnen wird. Die B. von Diacetylderivaten, sowie die Existenz eines von Langer erhaltenen Nitrosoderivats lassen auf das Vorliegen einer sekundären Base schließen, die aus dem Cinchonin durch Sprengung der Brücke des Chinuclidinringes durch Aufnahme von 2 H-Atomen an der Stelle $—CH_2—N<$ (vgl. nebenstehende Formel) entstanden wäre. Durch 24-stünd. Kochen von α-Cinchonhydrin mit 50%ig. H_2SO_4 entsteht isomeres *γ-Cinchonhydrin* als amorphes, in Chlf. sll. Prod. Hydrochlorid. Wasserfreie Nadeln aus A.-Ä., sll. in W. und A., unl. in Aceton. Für p = 1 ist in 1 Mol. wss. HCl $[\alpha]_D = +122°$, berechnet auf freie Base +140,2°.



Das von Skraup (Monatshefte f. Chemie **14**. 428; C. **93**. II. 688) aus Hydrojodchinin erhaltene *Nichin*, das ebenfalls ein Nitrosoderivat gibt, könnte analog dem Cinchonhydrin entstanden sein u. als ein Isomeres des Hydrochinins, *Chinhydrin*, aufgefaßt werden, während es nach der von Skraup aufgestellten Bildungsgleichung $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2O = C_{19}H_{24}O_2N_2 + CH_2O$ ein C-Atom weniger enthalten soll. Die Auffassung des Vfs. läßt sich mit den Analysen von Skraup vereinbaren und wird durch die Angaben von Lippmann u. Fleissner (Monatshefte f. Chemie **14**. 553) gestützt, die bei der B. von Nichin niemals Formaldehyd

oder Ameisensäure beobachten konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 79[illegible] bis 800. 3/11. 1919.) Richter.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Felix Regnault, *Neue Auffassung der Lebenserscheinungen.* Die Gewebe muß man sich aus Stoffen gebildet denken, der lebenden oder „energietragenden“ Substanz und den organischen Prodd.; sie sind in wechselnder Menge enthalten und man teilt die Gewebe nach der Menge der organischen Prodd. ein, welche sie enthalten. — Manche Substanzen, welche als lebend angesehen werden, wie die Blutkörperchen und das Sarkolemma der Muskeln, sind organische Prodd. Das Protoplasma selbst kann als ein organisches Prod. des Kernes betrachtet werden, jedenfalls besitzt es eine inkomplette Lebensenergie, welche es vom Kern empfängt. — Während die organischen Prodd. den physikalisch-chemischen Gesetzen gehorchen, muß man für die „energietragende Substanz“ eine Energie annehmen, welche als dem Leben eigentümlich zu betrachten ist. (C. r. soc. de biologie 82. 1280—82. 6/12.* 1919.) Aron.

L. Raybaud, *Über ein Harz der Daniella.* Das Harz stammt von einer Leguminose des Genus Daniella aus dem Sudan u. darf nicht mit dem Weihrauch, den Daniella thurifera liefert, verwechselt werden. Es brennt mit rußender Flamme, ist unl. in k. W., l. 2 : 100 in heißem W.; diese Lsg. gibt einen Nd. mit konz. A. und Pb-Acetat. Molischs Rk. negativ, Einw. von HCl, bildet keine reduzierenden Zucker, Einw. von HNO_3 liefert keine Schleimsäure. Oxydase konnte nicht nachgewiesen werden. Ä., Bzn., Amylacetat lösen k. 90% des Rohprod. A. löst k. nur wenig, in der Wärme etwa 40%, Amylalkohol dagegen größtenteils in der Kälte und gänzlich in der Wärme. Methylalkohol ist ein schlechtes Lösungsmittel, auch Terpentin u. Chlf. lösen nur in der Wärme gut. Lg., Tetrachlorkohlenstoff und Eg. sind in der Kälte ebenfalls schlechte Lösungsmittel, in der Wärme löst Tetrachlorkohlenstoff gut, Lg. weniger und Eg. garnicht. — Wie der Mastix, beginnt das Harz bei 39° in W. zu erweichen, wird bei 60° viscos und erstarrt von neuem zu einer glasharten M., wenn das W. auf 15° abgekühlt wird. Das Verhalten gegen Eg., in welchem Mastix ein gut Teil l. ist, kann zur Unterscheidung von Mastix dienen. Das Harz, das wahrscheinlich infolge seines reichlichen V. im französischen Ostafrika als Handelsharz eine große Rolle spielen wird, kann zur Herst. von Siegellack oder Firnis verwandt werden. (C. r. soc. de biologie 82. 1296—98. 6/12. [18/11.*] 1919.) Aron.

L. Raybaud, *Über ein Harz von Hazongia.* Hazongia wird eine wahrscheinlich neue Art Homazium sein; das Harz, das diese Pflanze liefert, enthält im Mittel: L. in k. A.: 50,93%, l. in k. W.: 13,43%, l. in h. W.: 14,85%, Verunreinigungen: 20,79%. Der in k. A. l. Anteil ist ebenso l. in Methylalkohol, Eg. und Aceton, aber nicht in Amylalkohol u. Amylacetat; in Terpentin nur beim Kochen beträchtlich l.; in Chlf. und Bzn. kaum l.; in Ä., Lg., Terpentinöl, CS_2 und CCl_4 unl. In h. W. unl., wird die M. bei 100° teigig und färbt sich sehr hellgelb. — Die in der Kälte erhaltene wss. Lsg. ist absol. neutral, Molischsche Rk. negativ, keine Oxydasen; keine Hydrolysierbarkeit, also kein Gummi, Tannin ließ sich nicht nachweisen.

Das Harz ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Gummilack von Schmidt und Erban, von dem es sich nur durch seine Löslichkeit in Aceton und Chlf. und sein Verhalten in h. W. unterscheidet. 1 g dieses Harzes, mit 10 ccm NH_3 24 Stdn. maceriert, färbt sich braunrot, Gummilack weinrot. Beide Lsgg. können auch spektroskopisch unterschieden werden: Die erstere läßt alle Strahlen links

von 605 $\mu\mu$ passieren und verdunkelt etwas zwischen 605 u. 590 $\mu\mu$, die weinrote zeigt einen Absorptionsstreifen von 590 $\mu\mu$ ab zunehmend bis 575 $\mu\mu$. (C. r. soc. de biologie **82**. 1298—1300. 6/12. [18/11.*] 1919.) ARON.

Ferdinand Kryz, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe der Hagebutten, der Holunderbeeren und verwandter Beeren. Ergänzende und teilweise berichtigende Bemerkungen.* (Vgl. Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **37**. 125; C. **1919**. III. 495.) Ein roter, karotinartiger Farbstoff kann sich in der äußeren Samenschicht der Hagebuttensamen bilden, wenn man die Fruchtschale zum Teil entfernt, so daß die hellgelblichen Samen belichtet werden. Auch noch nicht ganz ausgereifte, gelbrote Hagebutten enthalten sowohl in ihrem fleischigen Fruchtanteile, als auch in der Fruchthaut *Carotin*. Somit dürfte auch der Farbstoff der völlig ausgereiften Hagebutten Carotin sein oder zur Carotingruppe gehören, und es beeinträchtigen nur daneben vorhandene andere Stoffe die typischen Carotinrkk. In der Wärme löst sich auch der rote Hagebuttenfarbstoff in CS_2, wie Carotin. — Der Farbstoff der rubinroten Beeren des gemeinen Schneeballes (Viburnum opulus L.) ist ein Anthocyanfarbstoff, der zur Weinrotgruppe (vgl. WEIGERT, Jahresber. d. Önolog. Lehranst. Klosterneuburg 1894/95), charakterisiert durch die Blaufärbung mit Alkali und die blaugrüne Fällung mit basischem Pb-Acetat, gehört. Die meisten Frucht- und Blütenanthocyane gehören der Weinrotgruppe an; Rübenrotanthocyan wurde hauptsächlich nur bei den Chenopodiaceen (Rüben), Amarantaceen und den Phytolaccaceen (Kermesbeere) gefunden; Vf. hat es auch in den roten Blüten u. Früchten der Cactaceen gefunden; so enthält der Flügelkaktus (Phyllocactus phyllanthoides L.) neben Rübenrotanthocyan noch einen l. gelben Farbstoff. Der wollige Schneeball (V. lantana L.) besitzt ungiftige, schwarze Beeren; ihr Farbstoff ist in h. W. und in salzsaurem Amylalkohol rötlichbraun l., fast unl. in Methyl- und Äthylalkohol, unl. in Ä., Chlf. u. CS_2. Weder NH_3 u. Laugen, noch anorganische u. organische Säuren geben charakteristische Farbumschläge; nur konz. HNO_3 bewirkt in der Hitze Verblassen und Gelbwerden des Farbstoffs. $HgCl_2$-Lsg. u. Na-Disulfitlsg. entfärben nicht in der Hitze; Chlorkalklsg. fällt in der Hitze braungelben Nd., der ein gelbes Filtrat gibt. Bleizuckerlsg. erzeugt braunen Nd. mit farblosem Filtrat. Sodalsg. färbt die braunrote Farbstofflsg. braungrün. $NaHCO_3$-Lsg. gibt mit der verd. hellbraunen Farbstofflsg. Umschlag in Himmelblau, mit der konz. rotbraunen Lsg. in Blaugrün. Der Farbstoff der Beeren von V. lantana gehört somit weder zu den Anthocyanen, noch zu den Karotinfarbstoffen; charakteristisch ist für ihn sein Verhalten gegen Chlorkalk und Na-Disulfit, die in der Wärme fast alle natürlichen Farbstoffe völlig entfärben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **38**. 364—65. 15/12. [17/9.] 1919. Wien.) RÜHLE.

Ferdinand Kryz, *Der eßbare Anteil einiger westindischer Obstsorten.* Auf je 100 g Gesamtfruchtgewicht mittelgroßer Avogatobirnen, Aguacate, vom Avogatobaume (Persea gratissima Gaertn.) kamen im Mittel 17,88% Samen, 8,85% Fruchtschale und 73,27% eßbares Fruchtfleisch. Auf 100 g Fruchtgewicht des birnenförmigen Breiapfels vom Sapotillbaume (Achras sapota L.) kamen im Mittel 19,12 g Samenanteile, auf 100 g Fruchtgewicht des etwa apfelgroßen Zimtapfels vom schuppigen Flaschenbaume (Anona squamosa L.) 47,7 g eßbares Fruchtfleisch. Die Frucht des Chirimoyabaumes (Anona cherimolia Mill.) ist süßsäuerlich u. dem Zimtapfel ähnlich aussehend. Vgl. hierzu CUTOLO, Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 889; C. **1916**. I. 567. — Die Frucht von Anona muricata L, saure Sobbe genannt, wird 1—1,5 kg schwer; das Fruchtfleisch ist wenig wohlschmeckend, aber sehr saftreich, und es wird der ausgepreßte Saft als erfrischendes Getränk benutzt; $D.^{15}$ des Saftes fand Vf. zu 1,0651. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **38**. 366—67. 15/12. [27/9.] 1919. Wien.) RÜHLE.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Carl Neuberg und **Elsa Reinfurth**, *Über den Chemismus der alkoholischen Gärung, zugleich Bemerkungen zur gleichnamigen Mitteilung von E. Zerner.* Die Mitteilung ZERNERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 325; C. **1920**. I. 388) stimmen bzgl. der tatsächlichen Befunde bis in die Einzelheiten mit den früheren Mitteilungen der Vff. überein. Bzgl. der Auslegung bestehen zwei Differenzpunkte: 1. ZERNER lehnt die Beeinflussung der Ausbeute an Glycerin und Aldehyd durch die Dissoziation der Aldehyd-Bisulfitverb. ab und führt statt dessen einen Zeitfaktor ein. Es wird nun darauf verwiesen, daß gerade für den vorliegenden Fall die Abhängigkeit der Beständigkeit und Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes durch KERP (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **21**. 141ff.; C. **1904**. II. 56ff.) eingehend nachgewiesen ist. — 2. Gegen die B. des Acetaldehyds aus Brenztraubensäure führt ZERNER das Ergebnis an, daß bei Ggw. der molekularen Sulfitmenge aus dem K-Salze der Brenztraubensäure keine CO_2 entwickelt, also nach seiner Meinung diese Säure nicht vergoren wird. Die biochemische Rk. muß aber unter diesen Umständen nach der Gleichung:

$$CH_3\cdot CO\cdot COOK + Na_2SO_3 + H_2O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2K + Na_2CO_3$$

verlaufen, kann mithin zu keiner Entw. von CO_2 führen. ZERNER hat auch sonst in seiner Versuchsanordnung den sehr verwickelten Gleichgewichtsverhältnissen nicht Rechnung getragen. — Nebenbei werden einige experimentelle Ungenauigkeiten bemängelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 462—69. 13/3. [18/2.].) SPIEGEL.

Carl Neuberg und **Marta Ehrlich**, *Weiteres über die Beziehung der Aldehyde zur alkoholischen Gärung.* Die aktivierende Wrkg. der Aldehyde (vgl. NEUBERG, Biochem. Ztschr. **88**. 145; C. **1918**. II. 388) tritt besonders bei Vergärung von Traubenzucker und Mannose, etwas schwächer bei derjenigen von Fructose und Rohrzucker hervor, am deutlichsten bei zellfreier Gärung. Der Grund wird in den Vorgängen des Eiweißabbaus in der lebenden Zelle erblickt, durch den ständig ein Gemisch von α-Ketosäuren entsteht, aus dem durch die Tätigkeit der Carboxylase ein gewisser Aldehydspiegel dauernd aufrecht erhalten wird, während in Hefemacerationssäften lediglich der im Augenblick der Saftbereitung zur Verfügung stehende Gehalt an carbonylhaltigen Aktivatoren in Betracht kommt. Immerhin ließ sich auch bei lebender Oberhefe unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse zwischen der zu vergärenden Zuckermenge und der Hefemenge eine Steigerung bis zu 225$^0/_0$ des n. Umsatzes durch aldehydische Katalysatoren erreichen.

Um festzustellen, ob der Stimulationseffekt wirklich allgemein der Aldehydgruppe zukomme, und welche Eigenschaften das mit ihr verbundene Radikal haben darf, ohne das Aktivierungsvermögen zum Erlöschen zu bringen, wurden die folgenden Aldehyde neu geprüft, bezw. zum Vergleich herangezogen: *Formaldehyd, Acetaldehyd, Önanthol, Octyl-, Decyl-, Undecyl-, Duodecyl-, Stearinaldehyd; Aminoacetaldehyd, d-Glucosamin; Glycerinaldehyd, d-* u. *l-Arabinose, l-Xylose, Rhamnose, d-Galaktose, α-Glucoheptose, Milchzucker; Monochloracetaldehyd, Bromalhydrat, Butylchloralhydrat; Crotonaldehyd, α,β-Hexylenaldehyd; Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, o-, m-* u. *p-Toluylaldehyd, o-, m-* u. *p-Nitrobenzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, 2,4-* u. *3,4-Dioxybenzaldehyd, o-, m-* u. *p-Chlorbenzaldehyd, m-Brombenzaldehyd, terephthalaldehydsaures Na, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol, Pelletierin* und von natürlichem Aldehydmaterial Birnen- und Äpfelsaft. Keiner der eigentlichen Aldehyde versagte. Stearinaldehyd wirkte unter Umständen stärker als Formaldehyd. Die Halogen- und Nitroaldehyde zeigten regelrechte Aktivierungskraft. Diese ist auch in typischer Weise beim 3,4-Dioxybenzaldehyd vorhanden, während sein Methyläther Vanillin bisher keinen Erfolg gab. Recht ausgesprochen ist der fördernde Einfluß des Hexylenaldehyds. Aminoacetaldehyd fiel

nicht aus dem Rahmen, während bei Glucosamin die Aktivatoreignung zurücktritt. Alle Aldosen, auch die für sich nicht vergärbaren, zeigten sich wirksam, Birnensaft, entsprechend seinem größeren Aldehydgehalt, wirksamer, als Äpfelsaft.

Unter Hinweis auf die große natürliche Verbreitung der Aldehyde wird die Ansicht ausgesprochen, daß ihre stimulierende Wrkg. sich nicht nur bei den in der Natur häufigen Vorgängen der Zuckerspaltung, sondern vielleicht in noch höherem Grade bei denen der Atmung geltend machen dürfte. — Da die Aktivierung beschleunigten Eintritt der Gärung bedeutet, der sonst eine Funktion der Temp. ist, kann man in diesem Aktivierungsmechanismus einen Vorgang sehen, durch den die Pflanzen sich bis zu gewissem Grade von der Temp. unabhängig machen. (Biochem. Ztschr. **101**. 239—75. 20/2. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und **Marta Ehrlich**, *Über die Beziehungen der phytochemisch reduzierbaren Substanzen zum Vorgange der alkoholischen Gärung und über die Natur der Aktivatorwirkung.* Es wird die Ansicht begründet, daß die aktivierende Wrkg. der Aldehyde (vgl. Biochem. Ztschr. **101**. 239; vorst. Ref.) auf ihrer Fähigkeit beruhe, zu den entsprechenden Alkoholen reduziert zu werden und dadurch als H-Rezeptoren zu dienen. Wenn diese Auffassung berechtigt ist, müssen auch andere hydrierbare Verbb. ähnliche stimulierende Wrkgg. beim Gärungsvorgange äußern. Wie von NEUBERG und LEWITE (Biochem. Ztschr. **91**. 257; C. **1919**. I. 174) und NEUBERG u. NORD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2237. 2248; C. **1920**. I. 132) festgestellt wurde, sind auch Ketone und Diketone phytochemisch reduzierbar. Es wurde deshalb jetzt eine Reihe solcher Verbb. auf Aktivierungsvermögen geprüft, u. zwar: *Methyläthyl-* u. *Methylpropylketon*, *Pinakolin*, *Methylhexyl-*, *Methylnonyl-*, *Diäthylketon*, *α-Dichloraceton*, *Methylheptenon*, *Mesityloxyd*, *Acetol*, *Dioxyaceton*, *Sorbose*, *Diacetyl*; *Phenylmethylketon*, *p-Methylacetophenon*, *Phenyläthylketon*, *Benzophenon*, *Benzil*; *Cyclohexanon*, *Jonon*, *Menthon*, *d-* und *l-Carvon*, *Fenchon*, *Thujon*, *Pulegon*, *l-Campher*, *d-Campherchinon*, *Acridon*, *Furoin*. Die besten Wrkgg. wurden bei der letzten Gruppe beobachtet, auch Diacetyl zeigte beachtenswerte Wrkg.; von optischen Antipoden waren beide Formen wirksam. Die Wirkungsstärke der Aldehyde wurde nicht erreicht.

Von anderen Körperklassen, bei denen phytochemische Red. verwirklicht werden konnte, ist aktivierende Wrkg. für *Thioacetaldehyd* bereits früher (NEUBERG, Biochem. Ztschr. **88**. 150. 164; C. **1918**. II. 388) nachgewiesen. Der Nachweis erfolgt jetzt für *Nitrobenzol*, *o-Nitrotoluol*, *Nitromethan*, *Äthyldisulfid*, *Cystin* und *Natriumhyposulfit*. Die im Verhältnis zu den aldehydischen Aktivatoren geringere Wrkg. steht im Einklange damit, daß jene schwerer biologisch reduziert werden.

Die neuen Ergebnisse sprechen wiederum gegen die Ansicht von WO. OSTWALD (Biochem. Ztschr. **100**. 286; C. **1920**. I. 294) von der ausschlaggebenden Bedeutung physikalischer Änderungen für die Beschleunigungswrkg. In dieser Beziehung ist auch von Bedeutung der Nachweis, daß der Aktivator verbraucht wird. Wartet man nach Zusatz eines Aktivators zu einem Găransatz 48—60 Stdn., innerhalb deren die beschleunigte Gärung vollständig abgelaufen ist, und setzt dann wieder gärwirksamen Saft und Zuckerlsg. hinzu, so macht sich keine Aktivierung mehr geltend, wohl aber bei neuem Zusatz von Aktivator.

Es sind auch Wrkgg. auf die Gärung bekannt, die nicht ohne weiteres mit der beschriebenen Rolle der CO-Gruppe und der anderen hydrierbaren Stoffe in Beziehung gebracht werden können. So die Wrkg. von *Methylenblau*, die eine indirekte, etwa durch B. von Aldehyd (vgl. HASSE, Biochem. Ztschr. **98**. 159; C. **1920**. I. 78), sein dürfte. Eine mittelbare Wrkg. war auch für die Aldehyde selbst denkbar, falls sie auch nur spurenweise einer Umwandlung nach CANNIZZARO unterlägen, u. deren Prodd. besonders gute Katalysatoren wären. Durch Prüfung einer Anzahl

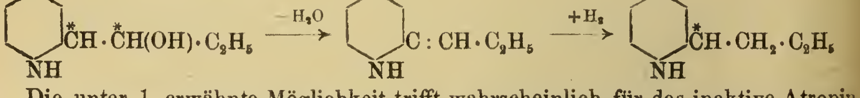
von *Alkoholen* und *Säuren*, die sich meist unwirksam zeigten, konnte diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Günstige Wrkg. hatten einige Substanzen, die den Kohlenhydraten nahestehen, mehrwertige Alkohole, wie *Äthylenglykol*, *Erythrit*, *Adonit*, *Sorbit*, *Dulcit* und *Mannit*. (Biochem. Ztschr. **101**. 276—318. 20/2. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. exp. Therapie, Chem. Abt.) Spiegel.

Alfred Gehring, *Die geschichtliche Entwicklung der Erforschung der Kohlensäureassimilation.* Kurzer Überblick mit besonderer Berücksichtigung der älteren Arbeiten von Priestley bis Sachs und einem Hinweis auf die neueren Anschauungen über den Assimilationsvorgang. (Prometheus **31**. 1—3. 4/10. 1919.) Kempe.

Edmund O. von Lippmann, *Zuckerchemie.* Bericht über die wichtigsten im 1. Halbjahre 1919 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiet der reinen Zuckerchemie (Monosaccharide, Disaccharide, Tri- und Tetrasaccharide, Konstitution und Konfiguration der Zuckerarten, Entstehung der Zuckerarten in der Pflanze und physiologische Bedeutung der Zuckerarten). (Dtsch. Zuckerind. **44**. 380—81. 8/8. 422 bis 424. 5/9. 438. 12/9. 449—50. 19/9. 460—61. 26/9. 1919.) Bloch.

N. A. Barbieri, *Keimung und Bildung von Chlorophyll in einer abgeschlossenen, kohlendioxydfreien Atmosphäre.* Verss. an Samen von Triticum und Vicia und an weißen Bohnen ergaben bzgl. der ersten Vegetationsperiode, daß die Keimung oder der Beginn der Keimung von einer Entw. von CO_2 u. B. von Chlorophyll am Licht, von Chromophyll im Dunkeln begleitet ist. In reinem CO_2 findet keine Keimung statt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 658—61. Dezember. [6/11.] 1919.) Richter.

Kurt Heß und **Wilhelm Weltzien**, *Über die Fähigkeit der Pflanze, optische Antipoden aufzubauen.* Die Vff. erörtern unter Berücksichtigung der Alkaloide die Frage, ob in den Pflanzen der Aufbau u. der Abbau der Stoffwechselprodd. durch Enzyme nur „asymmetrisch“ wie bei den Tieren stattfindet oder auch „symmetrisch“ erfolgen kann. Die Isolierung optisch inaktiver Pflanzenbasen mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom kann folgende Ursachen haben. 1. Während der Aufarbeitung erfolgt Racemisierung. 2. Während der Lebenstätigkeit tritt in der Pflanze Racemisierung ein. 3. Bei dem Alkaloidaufbau finden „symmetrisch“ verlaufende Prozesse entweder unter alleiniger Einw. von „symmetrischen“ Enzymen oder unter vollständigem oder teilweisem Ausschluß von Enzymen statt. Bei der teilweisen Beteiligung von Enzymen kann zunächst ein „asymmetrischer“ Aufbau bis zu einem Zwischenprod. erfolgen, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr besitzt und durch eine nachfolgende Rk., die ohne Einw. von Enzymen verläuft, wieder in eine Verb. mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom umgewandelt wird. Nach dieser Vorstellung läßt sich für das Coniin folgendes Bildungsschema aus dem Conhydrin geben:



Die unter 1. erwähnte Möglichkeit trifft wahrscheinlich für das inaktive Atropin zu, das aus dem linksdrehenden Hyoscyamin bei der Aufarbeitung entstehen dürfte. Die Punicaceenalkaloide Pelletierin, Isopelletierin und Methylisopelletierin finden sich in der Pflanze oder Droge in optisch-inaktivem Zustande. *d-Coniin* und *d-Methylconiin* werden, wie die Vff. feststellen, weder beim Erhitzen mit Alkalien, noch bei mehrtägigem Erhitzen mit konz. Salzsäure racemisiert. Bei der Isolierung dieser Basen aus dem Pflanzenmaterial erfolgt keine Racemisierung; die d- und l-Formen beider Alkaloide kommen zusammen in der Pflanze vor. Bei der Widerstandsfähigkeit der Alkaloide gegen racemisierende Einflüsse kann in der Pflanze eine teilweise Racemisierung kaum erfolgen, demnach ist unter der Voraussetzung,

daß die Pflanze nicht über noch unbekannte Racemisierungsmittel verfügt, die unter 2. erörterte Möglichkeit auszuschließen. Die B. von Racemmaterial im „asymmetrischen“ Aufbau kann bei allen Coniumalkaloiden nach der unter 3. erörterten Möglichkeit erfolgen, nach der als Zwischenprod. ein ungesättigtes Derivat ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom anzunehmen ist. Das Scopolin kommt in der Pflanze als Racemverb. vor; da ferner nach Verss. von KING die aktive (l-)Form der Racemisierung nur schwer zugänglich ist, so sind die Möglichkeiten 1. und 2. ausgeschlossen. Man muß für die B. der beiden Antipoden in der Pflanze unter der Wrkg. „symmetrischer“ Enzyme einen „symmetrischen“ Aufbau annehmen. Die Vff. ziehen aus ihren Betrachtungen den Schluß, daß ein prinzipieller Unterschied in der Arbeitsweise im Tier- u. Pflanzenorganismus besteht, indem ersterer nur „asymmetrisch“ auf- und abbaut und daher „asymmetrische“ Enzyme voraussetzt, letzterer aber auch „symmetrisch“ aufbauen kann, also über „symmetrische“ Enzyme verfügen muß. — *Hydrochlorid des d-Coniins.* $[\alpha]^{20}_{\text{Gasglühlicht}} = +0,10^0$ (0,1162 g Substanz in 1,483 g W.); $[\alpha]^{15}_{\text{Gasglühlicht}} = +0,31^0$ (0,5528 g Substanz in 1,4268 g W.). — *d-Coniin* wird bei 104-stdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf ca. 200° nicht racemisiert. — *Hydrochlorid des d-Methylconiins.* $[\alpha]_{\text{Gasglühlicht}} = +28,52^0$ (in etwa 10%ig. wss. Lsg.). — *d-Methylconiin* wird bei 120-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 200°, beim Erhitzen mit Na-Äthylatlsg. oder mit alkoh. Natronlauge auf 200°, sowie beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht racemisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 119—29. 14/2. 1920. [15/12. 1919.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Hans Heller, *Die Giftwirkung des Leuchtgases auf Pflanzen.* Bericht über die Arbeiten von WEHMER (Ztschr. f. angew. Ch. **31**. 205; C. **1919**. I. 237). (Prometheus **31**. 125—27. 17/1.) KEMPE.

E. Harde und **A. Hauser**, *Fisch als Mittel für Nährböden.* Aus Gründen größerer Billigkeit wurde an Stelle von Fleisch Fisch (Weißlinge) zur Herstellung von Nährböden verwandt. Verschiedene Aerobier und Anaerobier wuchsen auf dem Fischnährboden sehr gut. (C. r. soc. de biologie **82**. 1259—60. 6/12.* 1919.) ARON.

E. Harde und **A. Hauser**, *Die Nährböden mit Fischfleisch für die Erzeugung von Tetanustoxin.* Der früher (C. r. soc. de biologie **82**. 1259; vorst. Ref.) beschriebene Nährboden lieferte ein Toxin von geringerer Wirksamkeit als Fleischwasserpeptonnährboden. Vff. erwarten, daß durch Gewöhnung des Tetanusstammes an den neuen Nährboden die Giftproduktion steigen wird. (C. r. soc. de biologie **82**. 1304—5. 13/12.* 1919.) SPIEGEL.

E. Wollman, *Bacterium Coli als Indicator der Proteolyse.* Um festzustellen, ob ein eiweißhaltiger Nährboden von irgend einem Bacterium unter Proteolyse angegriffen wird, kann man auf diesen Nährboden Coli impfen. Ist das Eiweiß nicht angegriffen, so wächst Coli wohl, bildet aber kein Indol. Sind Eiweißabbauprodd. vorhanden, so bildet Coli Indol, das mit Hilfe von EHRLICHs Reagens nachgewiesen wird. (C. r. soc. de biologie **82**. 1263—64. 6/12.* 1919. PASTEUR-Institut.) ARON.

A. Guilliermond und **G. Péju**, *Über einen neuen Pilz, welcher Eigenschaften hat, die zwischen denen der Hefen und der Endomyces stehen.* Unter dem Namen Debaryomyces Klöckeri wird eine Hefe beschrieben, welche als Übergangsform zwischen den Saccharomyces und den Endomyces betrachtet werden kann. Sie ähnelt in dieser Beziehung dem von KLÖCKER beschriebenen Endomyces javanensis. (C. r. soc. de biologie **82**. 1343—46. 20/12.* 1919.) ARON.

J. Jacobson, *Benzylalkohol bei der experimentellen Tuberkulose (in vitro).* Der Benzylalkohol übt auf Tuberkelbacillenkulturen eine auflösende Wrkg. aus, entzieht ihnen etwa 75—80% ihres Gewichtes und entfärbt sie teilweise. Nach Einw.

des Benzylalkohols werden die Tuberkelbacillen weniger färbbar durch Carbolfuchsin (1 : 100). Benzylalkohol verflüssigt den Auswurf; in Mengen von 0,02 g tuberkulösen Meerschweinchen subcutan injiziert, ruft er innerhalb von 10 Tagen keine lokale oder allgemeine Rk. hervor. (C. r. soc. de biologie **82**. 1264—66. 6/12.* 1919. Paris. Lab. f. therap. Forschung d. mediz. Fakult.) ARON.

Julien Dumas, *Verschiedene Eigenschaften von Bacillen, welche im Verlauf bacillärer Dysenterie beobachtet werden.* 41 Stämme, welche von Kranken mit dem Krankheitsbild der bacillären Dysenterie gezüchtet wurden, erwiesen sich als unbewegliche gramnegative Coccobacillen. Sie können aber auf Grund kultureller Eigenschaften und biologischer Rkk. in 4 Gruppen geteilt werden: 1. Entfärbt Neutralrotgelatine, läßt Bleiacetatgelatine unverändert. — 2. Schwärzt Bleiacetatgelatine, verändert Neutralrotgelatine nicht. — 3. Färbt Neutralrotgelatine kanariengelb und schwärzt schnell Bleiacetatgelatine. — 4. Verhält sich ebenso, hat aber andere Wrkg. auf Kohlenhydrate. (C. r. soc. de biologie **82**. 1346—48. 20/12.* 1919.) ARON.

J. **Basset**, *Typhusfieber des Pferdes und infektiöse Anämie.* Die beiden genannten Krankheiten sind nicht identisch, sondern vollkommen verschieden, im Gegensatz zum „Typhusfieber“ ist die infektiöse Anämie eine ausgesprochen chronische Krankheit. (C. r. soc. de biologie **82**. 1262—63. 6/12.* 1919.) ARON.

L. Musso, *Chemische Untersuchung der Kulturen des Kryptococcus von Rivolta.* Der genannte Pilz, welcher als Erreger einer parasitären Lymphangitis betrachtet wird, vermag zuckerhaltige Fll., selbst wenn er auf ihnen wächst, nicht zu spalten; B. von A. oder Säure ließ sich nicht nachweisen. Die Mono- und Disaccharide, welche der Pilz verbraucht, werden zu CO_2 und H_2O oxydiert und als solche ausgeschieden. Zum Wachstum vermag der Pilz am besten Monosaccharide und von ihnen wiederum Glucose zu benutzen; Maltose und Lactose werden nicht, Rohrzucker nur in geringem Maße verwertet. Pepton wird verwertet und z. T. in NH_3 verwandelt. Die Kulturen enthalten 17—19% Trockensubstanz, davon 3—4% Fett und 14—16% Cellulose. (C. r. soc. de biologie **82**. 1271—73. 6/12.* 1919. Algier, PASTEUR-Inst.) ARON.

3. Tierchemie.

A. Gautier, *Über das normale Arsen der lebenden Gewebe und die Spuren Jod, die sich in der Luft und im Wasser finden. Einige notwendige Berichtigungen.* Vf. hält nach erneuten Verss. seine Angaben über das V. von Arsen in normalen tierischen Geweben und über seine Lokalisation insbesondere in Geweben ektodermen Ursprungs (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 929. **130**. 284; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 867; C. **1900**. I. 210. 675. **1903**. II. 850) aufrecht, weist aber darauf hin, daß bei der üblichen Methode der Veraschung der Gewebe mit Salpeterschwefelsäure mit nachfolgender Fällung des As mit H_2S die Werte durch einen meist nicht beachteten *Arsenwasserstoffgehalt* des letzteren leicht zu hoch ausfallen können. Eine gute Methode zur Best. von As, das in Form von Kakodylaten, Arrhenal, Arsenobenzol usw. in den Organismus eingeführt worden ist, kennt Vf. nicht. — Bei einer Unters. des Jodgehaltes des Meerwassers im Mittelländischen Meer und im Atlantischen Ozean in variablen Tiefen bis zu 4000 m konnten die früher gefundenen Werte (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 643. 1069. 1196. **129**. 9; C. **99**. I. 915. 1233) nicht wieder erhalten werden; gel. Jod fehlte in mehreren Fällen ganz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 261—62. 2/2. [26/1.*].) RICHTER.

S. Fränkel, *Über Lipoide.* XVII. Mitteilung. **S. Fränkel** und **F. Kafka**, *Über den Dilignoceryl-N-diglykosaminmonophosphorsäureester, ein neues Diamino-*

monophosphatid aus Gehirn. (XVI. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **46**. 253; C. **1913**. I. 35.) Die neue Substanz wurde an Stelle des erwarteten Myelins (THUDICHUM) erhalten, als das nach Extraktion von bei niedriger Temp. getrocknetem Gehirn mit Aceton (Befreiung von Cholesterin) durch P.-Ae. gewonnene Extrakt mit absol. A. aufgenommen (Trennung von Kephalin) u. mit schwach ammoniakalischer, alkoh. Bleiacetatlsg. so lange versetzt wurde, als noch ein Nd. ausfiel. Die erhaltene Pb-Verb. löste sich zum Unterschiede von Myelinblei glatt in Ä., auch der Hauptmenge nach, nach genügender Reinigung vollständig, in Bzl. Sie entsprach nach wiederholter Umfällung der Zus. $C_{60}H_{111}O_{14}N_2, PPb_3$ mit Zers. bei 305—308°. In alkoh. Suspension mit H_2S zerlegt, lieferte sie die Säure $C_{60}H_{117}O_{14}N_2P$, F. 190°, nur in Bzl. in der Kälte wl., der die Konstitution der in der Überschrift genannten Verb. zu erteilen ist. Bei saurer Hydrolyse liefert sie Lignocerinsäure, Glykosamin und Phosphorsäure. Da freie Aminogruppen nicht nachgewiesen werden können, dürften die Lignocerinsäureester am N des Glykosamins haften. Die beiden Glykosaminreste dürften, da FEHLINGsche Lsg. durch die Substanz nicht reduziert wird, miteinander, etwa nach dem Typus des Rohrzuckers, verbunden und die so entstandene Biose mit Phosphorsäure verestert sein. Die PETTENKOFERsche Oleocholidrk. u. die BAYERsche $KMnO_4$-Rk. sind negativ. Die Phosphorsäure ist nach dem Ergebnis der Titration mit Lauge nur mittels eines OH verestert. (Biochem. Ztschr. **101**. 159—71. 20/2. 1920. [21/9. 1919.].) SPIEGEL.

F. Flury, *Über die Bedeutung der Ameisensäure als natürlich vorkommendes Gift.* Von einer sehr großen Anzahl von Insekten wird behauptet, daß sie Ameisensäure enthielten, und daß diese Substanz das wirksame Gift sei. Hierher gehören nicht nur Ameisen, Bienen, Wespen oder Hummeln, sondern auch Stechmücken, Fliegen, Raupen, Käfer und alle Arten von Ungeziefer. An Hand von Illustrationen wird der Wehrapp. von Ameisen besprochen. Zwar ist das *Gift der Ameise* zweifellos Ameisensäure, aber die schweren Vergiftungserscheinungen, die speziell durch die tropischen Ameisenarten hervorgerufen werden, lassen daran zweifeln, daß ausschließlich die Ameisensäure die Ursache der Wrkg. ist. In der Tat erhielt Vf. nach Verdunsten des klaren, stark sauren Inhalts der Giftblasen einen amorphen, stickstoffhaltigen Rückstand, der noch schwache Reizwrkg. an Schleimhäuten entfaltet. Die Substanz gibt die bekannten Eiweißreaktionen und besitzt kolloidale Eigenschaften. A. erzeugt in den Sekreten der verschiedenen Ameisen Fällungen von verschiedener chemischer Eigenschaft und Wrkg. Neben aromatischen Substanzen und nicht flüchtigen Stoffen finden sich in der Regel geringe Mengen von in W. unl. fettähnlichen Substanzen, außerdem Phosphorsäure und Mineralstoffe. Im *Bienengift* ist die Ameisensäure nur in sehr geringen Mengen enthalten. Nach LANGER ist die intensiv entzündungserregende Wrkg. auf eine spezifische Substanz, und zwar eine Base, zurückzuführen. Vf. hat gefunden, daß die LANGERsche Base keine einheitliche Verb. ist, sondern daß sie ein Komplex aus einer Base (Tryptophan), aus Lecithin u. dem eigentlichen wirksamen Bestandteil, einer stickstofffreien Verb. vom Charakter einer Säure, bezw. eines Säureanhydrids, ist, die in ihren Eigenschaften und Wrkgg. an Saponinsubstanzen, bezw. an Cantharidin erinnert. Wenige mg der Substanz sind für einen Hund oder ein Kaninchen bei Einspritzung ins Blut tödlich. Das Blut zeigt charakteristische Veränderungen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß zwischen den Giftsekreten der Biene u. der Ameisen weitgehende chemische Analogien bestehen. Auch die *Raupen* sollen Ameisensäure enthalten. Die Raupenhaare erzeugen an feuchten Stellen der Körperhaut Jucken, Schwellungen und heftige Entzündungserscheinungen, ferner reizen sie stark die Schleimhäute. WILL hat in den Haaren vieler Raupen Ameisensäure „auf das bestimmteste" nachgewiesen, aber schon GOOSEN hat darauf hingewiesen, daß die Ameisensäure allein zur Erklärung der schweren Hautentzündungen nicht ausreicht.

Vf. führt die Wrkgg. auf gewisse andere chemische Verbb. zurück, die neben der nur in außerordentlich geringen Mengen vorhandenen Ameisensäure im Raupengift enthalten sind. Sie sind chemisch nicht mit dem Cantharidin identisch, müssen aber in pharmakologischer Hinsicht dieser Substanz angereiht werden.

Auch das *Gift der Nesseln* soll hauptsächlich Ameisensäure enthalten. Diese Anschauung ist bei den Nesseltieren, wie z. B. den „Polypen“, Quallen und Seerosen von RICHET und PORTIER widerlegt worden. Das Gift der Nesseltiere oder *Cnidarien* besteht vielmehr nicht ausschließlich aus Ameisensäure, sondern enthält eine Reihe von verschieden stark wirksamen Giften, die als Thalassin, Congestin und Hypnotoxin bezeichnet worden sind. Nach Vf. ist das krystallisierte *Thalassin* keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von unwirksamen Aminosäuren, die mit der wirksamen Substanz, einem leicht adsorbierbaren Stoff von kolloidalen Eigenschaften, verunreinigt sind. — *Congestin* ist ein eiweißartiges Gift, das Hunde schon in Dosen von wenigen mg unter schweren Vergiftungserscheinungen tötet. Das Thalassin erzeugt schon mit 0,01 mg pro kg Körpergewicht bei Hunden heftiges Jucken, Nesselsucht u. Hautschwellungen. — *Hypnotoxin* bewirkt Somnolenz und Respirationslähmung.

Die Brennessel enthält zwar sehr geringe Mengen Ameisensäure, aber HABERLANDT hat bewiesen, daß sie nur eine ganz untergeordnete Bedeutung haben kann. Nach HABERLANDT soll das Gift eine in Zellsaft gelöste, nicht flüchtige Substanz sein, die in ihren Eigenschaften den Enzymen nahe steht; Vf. fand, daß die Nesselwrkg. beim Erhitzen fast völlig verschwindet, und die Hauptmenge der wirksamen Substanz anscheinend mit Eiweiß niedergeschlagen wird. Das Gift verhält sich darin wie ein Enzym, ist aber nicht eiweißähnlich, sondern stickstofffrei u. scheint in naher Beziehung zu den Harzsäuren zu stehen. Die wirksame Substanz ist l. in organischen Lösungsmitteln und gibt die STORCH-MORAWSKIsche Farbenreaktion der Harze. Das *Brennesselgift* steht den im Pflanzenreich so häufig vorkommenden hautreizenden Harzen nahe. — In der *Juckbohne* soll nach VOGEL Ameisensäure enthalten sein; Vf. zweifelt nicht daran, daß sie auch hier nicht das juckenerregende Prinzip ist. KOBERT hat in den „Ameiseneiern“ ein Ferment nachgewiesen, das er „Formizym“ nennt, und das aus Kohlenhydraten Ameisensäure bildet. Vf. fand, daß auch bei den Gärungsprozessen der Eingeweidewürmer (Taenien, Ascariden, Oxyuren) geringe Mengen Ameisensäure entstehen, hält aber auch hier diese nicht für ausschlaggebend für die giftigen Wrkgg.

Nachdem das Bienengift, obgleich es kein Toxalbumin ist, Immunität erzeugt, glaubt Vf., daß seine genaue Unters. dazu beitragen wird, Klarheit in das Problem der Immunisierung gegen eiweißfreie Gifte zu bringen. Er erinnert daran, daß die Unterss. des Giftes der Nesseltiere der Ausgangspunkt für die Lehre von der Anaphylaxie geworden sind.

In der anschließenden Erörterung teilt **Heffter** mit, daß er selbst bei Verarbeitung mehrerer kg Brennesselblätter keine Ameisensäure nachweisen konnte, daß dagegen eine wss. Maceration der Brennhaare, intracutan eingebracht, starke Reizerscheinungen beim Menschen, nicht aber beim Kaninchen hervorriefen. — **A. Hase** vermutet, daß die Giftsekrete der Bienen u. Ameisen chemisch verwandt sind den Sekreten der sexualen Anhangsdrüsen der funktionsfähigen Weibchen. — Die eigenartigen Pigmentierungen nach Kleiderlausstichen weisen darauf hin, daß es sich nicht um Ameisensäurewrkg. handelt. — **E. Rost** bemerkt, daß die verhältnismäßig geringe Giftigkeit der Ameisensäure dazu geführt hat, daß diese als Konservierungsmittel, als intramuskulär einzuspritzendes Mittel gegen Stoffwechselkrankheiten, in Form von ameisensaurem Natrium anstatt Kochsalz bei kochsalzarmer Diät Verwendung gefunden hat. — **Eschbaum** hält es für besser, die ameisensauren Salze, als körperfremd, dem Körper fernzuhalten.

Im Schlußwort teilt **Flury** mit, daß man beim Destillieren von Brennesseln mit Wasserdampf nur dann Ameisensäure erhält, falls man vorher Weinsäure oder Phosphorsäure zum Neutralisieren des alkal. reagierenden Protoplasmas zugefügt hat. — Brennesselgift wirkt so gut wie gar nicht auf Tierhaut, reizt etwas die Augenbindehaut. — Die Brennesselspezialitäten enthalten nur sehr geringe Mengen wirksame Substanz; ihre etwaige Heilwrkg. verdanken sie dem A. oder anderen Zusätzen. — In der antiseptischen Wrkg. ist die freie Ameisensäure überlegen, bei unverletzter Haut ist eine Giftwrkg. bei den in Betracht kommenden Verdünnungen kaum zu befürchten. Bei offenen Wunden dagegen wäre eine resorptive Wrkg. möglich. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **29**. 650—73. Jan. 1920. [4/12.* 1919.] Berlin-Dahlem.) BACHSTEZ.

J. Cotte, *Gehalt gewisser Mylabrisarten an Cantharidin.* Vf. fand mittels der wenig geeigneten, wahrscheinlich zu erheblichen Verlusten führenden Methode des Arzneibuches in *Mylabris quadripunctata* 9,20‰ u. in *Mylabris variabilis* 19,28‰ der Trockensubstanz an Cantharidin, so daß diese französischen Arten immerhin Beachtung verdienen. (C. r. soc. de biologie **83**. 106—8. 31/1. [20/1.*].) SPIEGEL.

Maurice Arthus, *Gift der Daboïa und Organextrakte.* Das Gift der Daboïa (Vipera Russellii) ist ein koagulierendes Gift. Bei intravenöser Injektion (Kaninchen) verursacht es eine fast augenblicklich tödlich wirkende allgemeine Blutgerinnung; aus den Gefäßen entnommenes Blut wird durch Zusatz des Giftes in seiner Gerinnung beschleunigt. Das Gift enthält kein Thrombin, denn es vermag Fibrinogenlsgg. nicht zum Gerinnen zu bringen; es enthält kein Prothrombin, das durch Ca-Salze in Thrombin verwandelt wird, es begünstigt auch nicht die Wrkg. des Thrombins auf das Fibrinogen. Das Gift der Daboïa beschleunigt aber die Umwandlung des Prothrombins in Thrombin im entkalkten Pferdeblutserum; denn die Koagulation mit Oxalat, Citrat oder Fluorid versetzten Plasmas durch $CaCl_2$ wird bei Anwesenheit des Giftes beschleunigt. — Organextrakte verhalten sich genau so wie das Gift in vivo und in vitro. Man kann diese Eigenschaft der Beschleunigung der Wiedergewinnung entkalkten Plasmas durch Organextrakte oder Daboïagift bei Demonstrationen mit Vorteil anwenden. (C. r. soc. de biologie **82**. 1156 bis 1158. 15/11. 1919.*) ARON.

Maurice Arthus, *Antagonistische Wirkungen des Giftes der Daboïa und des Giftes der Cobra auf die Gerinnung von Oxalat- und Citratplasma.* Während das Gift der Daboïa koagulierend wirkt (vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1156; vorst. Ref.), wirkt das Gift der Cobra antikoagulierend. Wie aber Daboïagift nur beschleunigend wirkt und kein Thrombin enthält, so wirkt auch Cobragift nur verlangsamend und enthält kein Antithrombin. Cobragift, Kaninchen intravenös injiziert, ruft Antithrombinbildung hervor. Dem Cobragift gleichartig wirken die Gifte von *Naja Haje*, *Naja bungarus* und *Bungarus coeruleus*. (C. r. soc. de biologie **82**. 1158—60. 15/11.* 1919.) ARON.

4. Tierphysiologie.

Max Rubner, *Der Nahrungstrieb des Menschen.* Aus statistischen u. experimentellen Ergebnissen werden Betrachtungen über die triebmäßige Befriedigung des Nahrungsbedürfnisses abgeleitet, in der bei einer gewissen durchschnittlichen Übereinstimmung bei den verschiedenen Völkern die aus Lebensweise, Tätigkeit usw. sich ergebenden Verhältnisse eine instinktive Berücksichtigung finden. Dabei fällt eine zum Teil recht weitgehende Überschreitung des experimentell ermittelten Eiweißminimums auf, für die Erklärungen gegeben werden. Schließlich wird die Frage gestreift, wie weit die Beschaffenheit des Körpers unbewußt zu einer Anregung der psychischen Sphäre nach bestimmten Richtungen, auch der Nahrungs-

wahl, Veranlassung gibt. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1920**. 341—64. 4/3. [5/2.*].) SPIEGEL.

G. Mouriquand und **P. Michel**, *Beruht der experimentelle Meerschweinchenskorbut auf Obstipation?* MC COLLUM und PITZ haben die Behauptung aufgestellt, daß der experimentelle Skorbut beim Meerschweinchen auf die bei der skorbuterzeugenden Kost entstehende Obstipation zurückzuführen sei. Obwohl viele experimentelle Tatsachen und die Erfahrungen der Klinik beim Kinde gegen diese Vermutung sprechen, haben Vff. eine Reihe von Verff. angestellt. Meerschweinchen erhielten zu skorbuterzeugender Kost teils Abführmittel (Phenolphthalein, Petroleumöl), teils zur Umstimmung der Darmflora Milchzucker. Weder auf die eine, noch die andere Weise ließ sich das Entstehen des Skorbuts verhüten. Dieser ist auf einen Mangel zurückzuführen, nicht auf Obstipation. (C. r. soc. de biologie **83**. 62—64. 24/1.* Lyon, Lab. f. allg. Pathol. u. Therap.) ARON.

Hassan el Diwany, *Die Darmresorption bei einigen hämatophagen Wirbellosen und die Hämoglobinernährung.* Histologische Unters. über die Darmresorption bei einigen blutsaugenden Wirbellosen, *Ixodes ricinus*, *Hirudo medicinalis und Hemiclepsis tessellata*, deren Mahlzeiten ebenso selten wie reichlich sind. Der Abbau des Hämoglobinmoleküls, führt zur B. von verwertbaren und resorbierbaren Prodd., unter denen Fett und Eisenverbb. zu nennen sind. Hierbei wird nachgewiesen, daß die Darmzelle der Blutsauger auf Kosten des Eiweißes des Hämoglobins Fett zu bilden vermag, welches resorbiert wird. (C. r. soc. de biologie **82**. 1282—83. 6/12.* 1919. Lab. von Prof. PRENANT.) ARON.

W. Griesbach, *Zur Kritik der Harnsäureausscheidung nach intravenöser Injektion von Harnsäure, mit und ohne Atophan.* (Vgl. GRIESBACH und SAMSON, Biochem. Ztschr. **94**. 277; C. **1919**. III. 236.) In Bestätigung der Angaben von BASS (Zentralblatt f. inn. Med. **34**. 977) wurde schon kurze Zeit nach intravenöser Einfuhr von Harnsäure nur noch ein geringer Bruchteil davon im Blute gefunden. Die Absorption in den hypothetischen Harnsäuredepots des Körpers scheint unter Einfluß von Atophan etwas erschwert zu sein. In keinem Falle wurde die unter n. Bedingungen injizierte Menge auch nur annähernd quantitativ wieder ausgeschieden, während unter dem Einfluß von Atophan auch erheblich mehr ausgeschieden werden kann. Die Methodik der intravenösen Harnsäureinjektion kann nach diesen Ergebnissen, mit denen auch einzelne bereits vorliegende Angaben übereinstimmen, nicht benutzt werden, um das Fehlen einer Urikolyse zu beweisen. Auch über das Verhalten der Harnsäure im Blute nach der Injektion lassen sich auf diesem Wege eindeutige Ergebnisse nicht erhalten, da möglicherweise in den Werten außer präformierter und injizierter Harnsäure auch unter dem Einflusse der Injektion neugebildete enthalten sein kann. (Biochem. Ztschr. **101**. 172—83. 20/2. 1920. [29/10. 1919.] Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ. Krankenh. St. Georg.) SPIEGEL.

L. Bull, **A. Clerc** und **C. Pezzi**, *Störungen des Herzrhythmus beim Hunde, hervorgerufen durch Strontiumchlorid.* Hunden wurden 15—20 g $SXCl_2$ pro kg Körpergewicht in 10% Lsg. intravenös injiziert. Rechtes Herzohr und rechter Ventrikel wurden mechanisch registriert und zu gleicher Zeit ein Elektrokardiogramm aufgenommen. Kurz nach der Injektion tritt für einige Minuten Tachykardie auf. Diese ist wahrscheinlich ventrikulär durch Extrasystolen bedingt. (C. r. soc. de biologie **82**. 1340—43. 20/12.* 1919. MAREY-Inst.) ARON.

Wendel, *Ist Fuselöl giftig?* Höhere Fuselölgaben können unangenehme und nachteilige Folgen zeitigen. Der Beweis für die Schädlichkeit ganz geringer Spuren von Fuselöl, wie sie z. B. als Aromastoffe des Kornbranntweins in Betracht kommen, ist bisher nicht erbracht worden und wird auch nicht erbracht werden können. (Brennereiztg. **37**. 8507. 2/3.) RAMMSTEDT.

J. Abelin, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen*

Amine. II. Mitteilung. *Wirkung der proteinogenen Amine auf den Gaswechsel.* (I. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **93**. 128; C. **1919**. I. 673.) Während subcutane Injektionen von *Isoamylamin* (als Chlorhydrat) ohne Einfluß auf den Gaswechsel blieben, bewirkten solche von *Phenyläthylamin* und *Tyramin* schon bei geringen Mengen an der Ratte eine Zunahme der Ausscheidung von CO_2 u. des Verbrauches von O_2, auch des N-Umsatzes, womit häufig Anwachsen der Diurese u. vermehrte Abgabe von W. durch die Lunge einherging. Es findet dabei vermehrte Verbrennung von Kohlenhydraten statt, zuweilen in solchem Umfange, daß der Respirationskoeffizient in nüchternem Zustande stark erhöht wird, nicht selten sogar den Wert 1,0 erreicht. Die Erhöhung des Gaswechsels unter dem Einflusse der genannten Amine tritt allmählich auf und bleibt oft auch nach Aussetzen der Darreichung bestehen, ein Verhalten, das sich beispielsweise auch nach Fütterung mit Schilddrüsensubstanzen beobachten ließ. Da eine besonders charakteristische Wrkg. des Tyramins u. Phenyläthylamins die Erregung des sympathischen Nervensystems ist, bei Schilddrüsenwrkg. auch eine Veränderung des Nebennierenapp. angenommen wird, so ist an die Möglichkeit zu denken, daß die Beeinflussung des sympathischen Nervensystems auch die Erhöhung des gesamten Stoffwechsels verursacht. (Biochem. Ztschr. **101**. 197—238. 20/2. 1920. [5/11. 1919.] Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) Spiegel.

R. Thieulin und **Bernard**, *Wirkung des elektrisch hergestellten kolloidalen Eisens auf die Viscosität des Blutes.* Durch das kolloidale Fe wird bei Tieren, deren Blutmenge durch einen Aderlaß qualitativ und quantitativ herabgesetzt, und bei denen dadurch die Viscosität des Blutes vermindert ist, die Wiederherstellung der normalen Viscosität beschleunigt. (C. r. soc. de biologie **82**. 1278—80. 6/12.* 1919.) Aron.

D. Olmer, *Einige hämatologische Untersuchungen bei frischen Vergiftungsfällen durch Yperit.* Das Gas „Yperit“ wirkt nicht nur auf Haut und Schleimhäute, sondern verhält sich, richtig ausgedrückt, wie ein allgemeines Gift. In den ersten Stdn. nach der Vergiftung findet sich eine starke Leukocytose mit Vermehrung der Polynucleären, welche aber am 2.—3. Tage rasch wieder absinkt; es stellt sich dann eine Leukämie mit mäßiger relativer Zunahme der Eosinophilen und Einkernigen ein. Die Zahl der roten Blutkörperchen nimmt ebenfalls im Anfang etwas zu, macht dann aber einer Abnahme und einem Absinken des Hämoglobingehalts Platz. (C. r. soc. de biologie **82**. 1292—94. 6/12. [18/11.* 1919].) Aron.

W. Völtz, *Über Vergiftungen von Milchkühen durch Schlempe aus unentbitterten Lupinen.* Die Vergiftung äußerte sich folgendermaßen: mangelnde Freßlust, Kühe können nicht misten, Mastdarm ist bis zum After gefüllt, die Pansen sind ebenfalls gefüllt. Vf. macht besonders darauf aufmerksam, daß die in der landwirtschaftlichen Praxis verbreitete Ansicht, man könne Lupinen durch k. W. entbittern, irrig sei. Auch die keimfähigen Lupinenkörner geben ihre Alkaloide an k. W. nicht oder nur zu einem geringen Bruchteil ab. Vf. stellte durch Verss. fest, daß 3 Tage lang in fließendem W. gewässerte Lupinen noch mehr als $^3/_4$ ihres ursprünglichen Alkaloidgehalts besaßen. Daß die Lupinenalkaloide auch durch Dämpfen, Einmaischen u. Brennen nicht zerstört werden, beweist der vorliegende Vergiftungsfall. Die Lupinen können ohne Anwendung von Chemikalien nach den bewährten Verff. von Kellner oder Löhnert, auf die Vf. hinweist, leicht entbittert werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **43**. 47. 12/2.) Rammstedt.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Ambard, **André Mayer**, **Fr. Rathery** und **G. Schaeffer**, *Der Funktionszustand der Niere, verglichen mit ihrem histologischen Aussehen und ihrer chemischen Zusammensetzung.* Unter einer großen Zahl von Hunden wurden solche mit leich-

teren u. schwereren Nierenstörungen gefunden. Die Abnahme der Nierenfunktionsfähigkeit, die histologischen Veränderungen u. die Veränderungen in der chemischen Zus. des Nierengewebes scheinen Hand in Hand u. in gleichem Sinne zu verlaufen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1336—40. 20/12.* 1919.) Aron.

A. Bornstein und **W. Griesbach**, *Über das Verhalten der Harnsäure im überlebenden Menschenblut.* I. Mitteilung. Beim Stehen von Blutproben im Brutschranke erfuhr der Gehalt an Harnsäure bald Zunahme, bald Abnahme, bald blieb er unverändert. Irgendeine Regelmäßigkeit dieses Verhaltens, etwa nach Vorliegen und Art von Krankheiten, ließ sich nicht feststellen. Beim Aufbewahren im Eisschrank oder nach vorherigem Inaktivieren des Blutes bei 56° blieben Veränderungen aus. Diese sind danach als Ergebnis zweier entgegengesetzt wirkender Prozesse aufzufassen, die wahrscheinlich fermentativer Natur sind. Sie gehen ausschließlich in den Blutkörperchen vor sich. (Biochem. Ztschr. **101**. 184—96. 20/2. 1920. [29/10. 1919.] Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ.; Krankenhaus St. Georg, I. medizin. Abteil.) Spiegel.

A. Grigaut, P. Brodin und **Rouzaud**, *Erhöhung des Traubenzuckerspiegels im Gesamtblut während des Verlaufes akuter und chronischer Nierenentzündungen.* Bei akuten u. chronischen Nierenentzündungen fand sich in der Regel eine Hyperglykämie. Die Ursache dieser Hyperglykämie muß eine tiefgreifende Störung der Ausscheidung sein, deren Wesen sich aber noch nicht bestimmen läßt. (C. r. soc. de biologie **83**. 53—55. 24/1.* Lab. Prof. Chauffard.) Aron.

Charles Nicolle und **E. Conseil**, *Die Giftigkeit des Blutes Masernkranker ist nicht bestreitbar.* In früheren Verss. war es den Vff. gelungen, durch Überimpfung des Blutes Masernkranker im frühesten Stadium fieberhafte Erkrankungen bei Affen und Kindern zu erzeugen, die sie für Masern halten. Wenn auch in einer Reihe anderer Verss. diese Übertragung durch Überimpfung von Blut Masernkranker mißlungen ist, muß an der Übertragbarkeit der Masern, der Giftigkeit des Blutes Masernkranker, festgehalten werden. (C. r. soc. de biologie **83**. 56—58. 24/1.* Tunis, Inst. Pasteur.) Aron.

André Chevallier, *Experimentelle Untersuchungen über bestrahlte Leukocyten.* Einige ccm Blut wurden in einem halben ccm HAYEMscher Lsg. verd. und von dieser Lsg. die eine Hälfte bestrahlt, die andere Hälfte als Kontrolle benutzt. Sowohl unter der Einw. von Röntgenstrahlen (30 Holzknechteinheiten), als auch unter der Wrkg. von $RaBr_2$ wurden die Lymphocyten u. die Mononucleären fast vollständig zerstört, während die Polynucleären fast ganz unverändert blieben. (C. r. soc. de biologie **82**. 1335—36. 20/12.* 1919. Lyon, Med.-klin. Lab. u. biolog.-physik. Univ.-Lab.) Aron.

W. Kopaczewski, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Serums vom Gesichtspunkt der Bordet-Wassermannschen Reaktion betrachtet.* Dichte, Viscosität, Oberflächenspannung und spezifische Leitfähigkeit einer Reihe nach Wassermann positiv und einer Reihe negativ reagierender Sera wurde bestimmt. Es fand sich bei den positiv reagierenden Seris eine Vermehrung der Oberflächenspannung und eine Verminderung der Viscosität. (C. r. soc. de biologie **82**. 1269—71. 6/12.* 1919. Physiol. Inst. d. Sorbonne u. Inst. Pasteur.) Aron.

J. Basset, Monvoisin und **Pincemin**, *Über den experimentellen Tetanus des Pferdes.* Beim Pferde gibt es keinen Tetanus des Splanchnicus. Subcutan injiziertes Tetanustoxin ebenso wie intraperitoneal einverleibtes wird von den Capillaren absorbiert und gelangt auf dem Blutwege zu den Nervenzentren. (C. r. soc. de biologie **82**. 1261—62. 6/12.* 1919.) Aron.

Schluß der Redaktion: den 22. März 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 16. (Wiss. Teil.) 21. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustav Heinzelmann †. Nachruf. (Chem.-Ztg. **44**. 101. 3/2.) JUNG.

B. Lepsius, *Wilhelm Will* †. *12. April 1854 bis 30. Dezember 1919. Ein Gedenkblatt.* Nachruf auf den bedeutendsten Sprengstoffchemiker, den Begründer des Militärversuchsamts und der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Unterss. (Chem.-Ztg. **44**. 113—15. 7/2.; Chem. Ind. **43**. 103—6. 25/2.) JUNG.

Wz, *Karl Alexander von Martius* †. Nachruf. (Chem. Ind. **43**. 135—37. 10/3.) PFLÜCKE.

Schreinemakers, *In-, mono- und di-variante Gleichgewichte. XX.* Die mathematischen Darlegungen behandeln Gleichgewichte von n. Komponenten in n. Phasen, wobei die Menge einer der Komponenten sich der Null nähert, sowie den Einfluß eines neuen Stoffes auf ein invariantes Gleichgewicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 467—79. 29/11. 1919. Leiden, Anorganisch-chemisches Lab.) BYK.

W. Manchot, *Die Herleitung von Molekular- und Atomgewicht aus der Gasdichte im chemischen Unterricht.* Vf. erörtert die besonderen Vorzüge der Formel $m = 22{,}4\,d$ bezüglich der Anschaulichkeit und übersichtlichen *Ableitung des Molekular-* und *Atomgewichts aus der Gasdichte.* (Chem.-Ztg. **44**. 153—54. 19/2. München, Techn. Hochschule.) JUNG.

Samuel Clement Bradford, *Über die molekulare Lösungstheorie.* Die Lösungstheorie wird auf Grund der Vorstellung der Moleküle als molekularer Dipol entwickelt. Da die molekulare Kohäsion von Gasen geringer ist als die von W. oder A., sollte ihre Löslichkeit umso größer sein, je größer ihre molekulare Kohäsion und je geringer die Kohäsion des Lösungsmittels ist. Daher sollten Gase in A. leichter l. sein als in W. Die Differenz der Löslichkeit in den beiden Fll. sollte zunehmen, wenn die molekulare Kohäsion des Gases abnimmt. Diese Folgerungen wurden durch die vorliegenden Versuchsdaten bestätigt. (Philos. Magazine [6] **38**. 696—704. Dezember.) BYK.

Wilder D. Bancroft, *Die Farben der Kolloide. IX. Kolloidale Metalle.* (Vgl. Journ. Physical Chem. **23**. 445; C. **1920**. I. 190.) Es wird die Literatur über die Farben der kolloidal gelösten Metalle besprochen und vor allem auf die Anschauungen WOODs in dessen „Physical Optics" Bezug genommen. (Journ. Physical Chem. **23**. 554—71. Nov. 1919. CORNELL Univ.) J. MEYER.

Karl F. Herzfeld, *Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden.* In den meisten Arbeiten über die Ausbildung von Doppelschichten an der Grenzfläche Metall-Elektrolyt ist der Einfluß des Reststroms vernachlässigt, der bei angelegter polarisierender Kraft stets durch das System geht. Die Polarisation läßt sich in den in Betracht kommenden Fällen als Konz.-Polarisation auffassen. Sie kommt dadurch zustande, daß an der Hg-Kathode die Quecksilberionen gemäß dem FARADAYschen Gesetz ausgeschieden werden, dagegen der Strom von ihnen nur gemäß der Überführungszahl getragen wird; daher werden anfangs mehr ausgeschieden, als durch den Strom nachgeliefert werden, und wenn Diffusion ausgeschlossen ist, tritt Verarmung ein. Seit Auftreten der NERNSTschen Theorie der galvanischen Elemente wird die Polarisation als Kraft einer Konz.-

Kette aufgefaßt. Vf. hält diese Auffassung bzgl. der Quecksilberionen nicht für zutreffend, da unmittelbar an der Elektrode stets die der Lösungstension entsprechende Konz. herrscht und für diese einem Gleichgewicht entsprechende Kraft nur das Verhältnis der Konzz. an der Oberfläche selbst und tief in der Lsg. maßgebend ist, nicht aber die Art, wie die Konz. aus der einen in die andere übergeht. Für die anderen Ionen ist dagegen die übliche Auffassung richtig. (Physikal. Ztschr. **21**. 28—33. 15/1. 61—67. 1/2. 1920. [14/7. 1919.]) Byk.

F. H. Loring, *Ist die elektrische Leitfähigkeit der Elemente durch die Anwesenheit von Isotopen bedingt?* Fortsetzung der früheren Spekulationen (Chem. News **119**. 62; C. **1919**. III. 1032), daß die elektrische Leitfähigkeit der Elemente im Zusammenhange mit dem Verhältnis der Mischung ihrer Isotopen steht. (Chem. News **119**. 199—200. 31/10. 1919.) J. Meyer.

Fred G. Edwards, *Elektronen und Wärme.* Da nach den früheren Darlegungen des Vfs. (Chem. News **118**. 270; C. **1919**. III. 971) die Ätheratome inkompressibel sind, so muß bei einer Volumänderung eines festen Stoffes eine Verminderung oder Anreicherung von Elektronen darin stattfinden. Danach wird mit einer Volumänderung infolge Temperaturänderung bei leitenden Stoffen auch eine Erzeugung von Elektronen stattfinden. (Chem. News **119**. 213—14. 7/11. 1919.) J. Meyer.

E. P. Hyde und **W. E. Forsythe**, *Die Bezeichnung der Art des Lichtes einer Beleuchtungsquelle durch seine Farbentemperatur.* Um die Art eines Lichtes wiederzugeben, hat man sich des Spektrophotometers und des Colorimeters von Ives u. Nutting bedient, die aber beide nur einzelne Bestandteile des Lichtes, nicht die resultierende Farbe wiedergeben. Die Lichtfarbe der meisten Lichtquellen kann nun durch die Farbe eines schwarzen Körpers wiedergegeben werden, der auf eine bestimmte Farbentemp. erhitzt worden ist (Hyde, Cady und Forsythe, Journ. Franklin Inst. **181**. 418; C. **1916**. II. 460). Für Lichtquellen, deren Farbe sich nicht direkt mit der eines schwarzen Körpers vergleichen läßt, kann dies wahrscheinlich durch kleine Änderungen der Vergleichsmethodik erreicht werden. Das grünliche Licht eines Auerbrenners kann man z. B. mit dem Licht eines schwarzen Körpers vergleichen, das durch ein blaugrünes Lichtfilter hindurchgegangen ist. Eine Reihe von Verss. ergab folgende Werte der Farbentemp. eines schwarzen Körpers.

Gas, Fischschwanzbrenner	1870° K.	2,3 W. p. h.	Nernstlampe	2388° K.
Hefner	1875° „	40 „	Kohlenfaden	2070° „
Pentan, 10-Kerzen-Normal	1914° „	3,1 „	„	2153° „
Paraffinkerze	1920° „	2,5 „	Gem	2183° „
Walratkerze	1925° „	2,0 „	Osmium	2176° „
Kerosinlampe, runder Docht	1915° „	2,0 „	Tantal	2249° „
„ , flacher Docht	2045° „	1,25 „	Wolfram	2385° „
Acetylen, im ganzen	2368° „	0,9 „	„	2543° „
„ , eine Stelle	2448° „	0,5 „	W, gasgef.	2900° „ ungef.

(Journ. Franklin Inst. **183**. 353—54. März 1917. Nela, Unters.-Lab.) J. Meyer.

H. Barkhausen und **K. Kurz**, *Die kürzesten mit Vakuumröhren herstellbaren Wellen.* Im Anodenkreis einer Sender- oder Verstärkerröhre tritt unter Umständen ein schwacher negativer, d. h. dem n. aus Elektronen bestehenden entgegengesetzt gerichteter Strom auf. Die Größe dieses Ionenstromes ist ein Maß für die in der Röhre noch vorhandenen Gasreste, für die Güte des Vakuums. Gelegentlich einer solchen Vakuumprüfung ergab sich die eigentümliche Erscheinung, daß selbst bei großen negativen Spannungen bis zu —100 Volt ein positiver Anodenstrom eintrat. Diese Erscheinung, die zunächst ganz unerklärlich erscheint, läßt die Existenz wilder Schwingungen vermuten, die häufig zu solchen Störungen Anlaß geben. Ist die Amplitude der so entstehenden Wechselspannung an der Anode größer als die negative Gleichspannung, so ist die Anode zeitweise positiv, kann also auch einen

positiven Elektronenstrom aufnehmen. Es handelt sich hierbei um außerordentlich schnelle Schwingungen, deren Wellenlänge sich durch ein Lechersches Drahtsystem bestimmen ließ und sich zu 1 m ergab. Entgegen allen sonstigen Erfahrungen über Selbsterregung von Schwingungen hatten die Abmessungen und Anordnungen der mit der Röhre verbundenen Leitungen u. App. nur einen geringen Einfluß auf das Entstehen und die Wellenlänge der Schwingungen. Dagegen waren die Betriebsbedingungen und die Größe der angelegten Spannungen sowie die Heizstärke hierfür ausschlaggebend. Für das Entstehen der Schwingungen sind die Vorgänge im Innern der Röhre, die Bewegungen der Elektronen maßgebend. Die elektrische Eigenschwingung wird nach einer Hypothese der Vff. durch ihr rein mechanisches Hin- und Herpendeln gebildet. Die aus der angenommenen mechanischen Bewegung berechnete Wellenlänge stimmt mit der beobachteten ausreichend überein. Die verbleibenden Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung finden in dem Einfluß von Raumladungen ihre Erklärung. Die Wellenlänge ist unter gleichen Betriebsverhältnissen im wesentlichen den Anodendurchmesser proportional. Nur bei zyllindrisch symmetrischen Röhren konnten die Schwingungen beobachtet werden. Die kürzesten vom Vf. beobachteten Wellen hatten eine Länge von 43 cm. Doch glaubt er bis auf 10 cm und weiter herunter kommen zu können. Die Wellen gestatten die Anstellung der Hertzschen Verss., sowie eine gerichtete Telegraphie. Sie lassen sich mit einer Verstärkerröhre gut empfangen. Sie lassen sich auch für drahtlose Telephonie verwenden. (Physikal. Ztschr. **21**. 1—6. 1/1. 1920. [4/8. 1919.] Lab. der Torpedo-Inspektion.) Byk.

L. Vegard, *Die Verbreiterung von Spektrallinien im Röntgengebiet.* Die Verbreiterung der Spektrallinien wird gewöhnlich als eine Wrkg. des Dopplereffektes oder des Starkeffektes gedeutet. Vf. weist auf eine andere Deutungsmöglichkeit hin, die sich aus der Atomauffassung ergibt, die der von ihm entwickelten Theorie der Röntgenspektren (Physikal. Ztschr. **20**. 121; C. **1919**. III. 1467) zugrunde liegt. (Physikal. Ztschr. **21**. 6—7. 1/1. 1920. [22/9. 1919].) Byk.

Angel del Campo, *Die Emissionsspektren und die chemischen Reaktionen im Emissionsfocus.* Das V. wechselnder Banden und Linien in den Spektren verschiedener Verbb. je nach Versuchsbedingungen wird vom Vf. als auf Oxydations-, bezw. Reduktionsvorgängen im Lichtfunken oder -bogen beruhend nachgewiesen. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] **17**. 247—70. Madrid, Oktober 1919.) A. Meyer.

P. H. v. Cittert und **H. C. Burger**, *Einfluß der Temperatur auf Stellung und Intensität der Stufengitterlinien.* Bei der grünen Hg-Linie 5461 Angström hat eine Temp.-Veränderung von auch nur einigen Zehnteln Graden auf die Stelle und Intensität der mit einem Stufengitter gebildeten Linie einen merklichen Einfluß. (Physikal. Ztschr. **21**. 16. 1/1. 1919. [8/10. 1919], Utrecht, Inst. f. theoretische Physik.) Byk.

John W. Nicholson, *Energieverteilung in Spektren.* Zusammenfassender Vortrag vor der Royal Institution vom 2/5. 1919 über die Verteilung der Linien und die Beziehungen zu den erregenden Atomen und Molekülen. (Chem. News **119**. 217—18. 7/11. 226—28. 14/11. 1919.) J. Meyer.

J. Lifschitz und **Georg Beck**, *Zur Optik disperser Systeme III.* (Vgl. Lifschitz und Brandt, Kolloid-Ztschr. **22**. 133; C. **1918**. II. 504). Zur ferneren Orientierung über die Dichte- und Brechungsverhältnisse bei Dispersoiden wurden D. und Brechung einer Reihe weiterer Hydrosole untersucht und besonders der Einfluß des Dispersitätsgrades auf beide verfolgt. In allen untersuchten Fällen ergab sich wiederum, daß der Dispersitätsgrad von sehr geringfügigem, wenn überhaupt sicher nachweisbarem Einfluß auf die spezifische Refraktion bei konstanter Temp. ist, gleichgültig ob farbige oder farblose Systeme betrachtet wurden. Da die Unters. der Metall- und Farbstoffsole völlig andere Hilfsmittel erfordert als die

der übrigen untersuchten Substanzen, wurden diese vorläufig bei Seite gelassen. Dagegen wurden die in dieser Mitteilung beschriebenen Unterss. mit Hilfe des Pulfrichschen Refraktometers durchgeführt. Es wurde auch versucht, die Änderungen des Dispersitätsgrades mit der Temp., die ja vielfach in nahezu oder völlig reversibler Weise verlaufen, refraktometrisch zu verfolgen, um zu sehen, ob hierdurch eine Erweiterung der immerhin begrenzten Auswahl an passenden Unters.-Objekten erzielt werden kann. Doch dürfen derartige Dispersitätsänderungen, wie man sie z. B. bei Gelatinelsgg. seit längerer Zeit kennt, nicht ohne weiteres den übrigen von den Vff. studierten an die Seite gestellt werden. Einfachste Emulsoide, deren Dispersitätsgrad sich mit der Temp. in besonders ausgezeichnetem Maße ändert, liegen in den kritischen Fl.-Gemischen vor. Die Unters. des Systems *Triäthylamin-W.* lehrte, daß die Temp.-Refraktionskurve kontinuierlich bis an den Entmischungspunkt heran verläuft. Sie kann über ihn hinaus reversibel durchlaufen werden. Das Auftreten der kritischen Trübung brachte an sich keine refraktometrische Änderung hervor. Dies bestätigte sich auch bei dem in dieser Beziehung zur Unters. geeigneteren System *Phenol-W.* Trotz der Komplikationen, die diese Fälle gegenüber reinen Dispersitätsänderungen in sich bergen, ergibt sich aus diesen Beispielen immer noch eine Bestätigung der Arbeitshypothese, daß Dispersitätsänderungen keinen merklichen Einfluß auf die Refraktion besitzen. Anders liegt dies aber bei *Gelatine-W.* Gemischen. Hier sind die Dispersitätsänderungen nicht mehr rein reversible. Die Hysteresiserscheinungen dieser Gemische lassen sich auch im refraktometrischen Verhalten verfolgen. Von einer Konstanz der spezifischen Refraktion ist keine Rede mehr. Vff. beschränken sich deshalb in dieser Beziehung zunächst auf isotherme Zustandsänderungen, die sich besonders gut an *Kieselsäure*solen in ihrem refraktometrischen Verhalten verfolgen lassen. Die Konstanz der spezifischen Refraktion bei konstanter Temp. und wechselndem Dispersitätsgrad ist dabei eine praktisch vollständige. Ähnlich verhalten sich die *Zinnsäure*sole, die durch Anwendung verschiedener Fällungstempp. leicht in verschiedenen Dispersitätsgraden erhalten werden können. Dasselbe ergibt sich auch bei denjenigen farbigen Suspensoiden, die der Meßmethodik der Vff. zugänglich waren, also in genügender Konz. erhältlich und nicht allzu intensiv gefärbt waren. Dies ist z. B. bei den *Arsentrisulfid*solen der Fall. Aus *Vanadinpentoxyd*solen konnte eine ähnliche Vers.-Reihe wie am Kieselsäuresol durchgeführt werden. Je nach dem Alter erweisen sich diese Sole als verschieden stark dispers. Die Änderungen des Dispersitätsgrades sind recht erhebliche. Wenn trotzdem die Refraktion innerhalb der Meßgenauigkeit völlig konstant blieb, so zeigt das deutlich, das auch bei den farbigen Suspensoiden der Dispersitätsgrad nur einen minimalen Einfluß auf das Brechungsvermögen haben kann. (Kolloid-Ztschr. **26**. 10 bis 15. Jan. [3/9. 1919.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) Byk.

F. Haber, *Zweiter Beitrag zur Kenntnis der Metalle.* (I. vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 506; C. **1919**. III. 421.) In der Bornschen Theorie der Wärmetönung ist der Satz enthalten, daß die Reaktionswärme eines doppelten Umsatzes zwischen festen Metallen und ihren festen Salzen durch die Differenz der Energien U der beteiligten Stoffe im festen Zustand gegeben ist:

$$(U_{M''} - U_{M'}) - (U_{M''S} - U_{M'S}) = [Q] = [BW]_{M'S} - [BW]_{M''S},$$

worin BW die Bildungswärme aus festem Metall und gasförmigem, molekularem Halogen darstellt. Zur Beurteilung der Annäherung, mit der sich die nach Born aus dem Volumen berechenbaren Werte der Energie U berechnen lassen, lassen sich verschiedene Wege einschlagen (Anwendung der obigen Gleichungen, Sublimationsenergie der Salze und Dissoziationsenergie ihrer Dämpfe). Vf. zeigt, daß man für die Chloride, Bromide, Jodide des Na, K, Li zu einer befriedigenden Übereinstimmung gelangt, wenn man einerseits die Energie des Gitters nach Born aus

dem Volumen, andererseits die quantenmäßige Energie der ultravioletten Eigenfrequenz berechnet.

In einer Nachschrift zeigt Vf., daß die Feststellung von DEBYE (Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 29/11. 1919 in Berlin), daß nur die Kernelektronen, und zwar an den Ecken und beim Mittelpunkt des nicht flächen-, sondern raumzentrischen Lithiumatomwürfels, nachweisbar sind, und daß keine Linien auftreten, die eine feste Lage oder Bahn des Valenzelektrons abseits dieser beiden Punkte verraten, geeignet ist, einige Schwierigkeiten beseitigen, die sich dem Ausbau der in der I. Mitteilung dargestellten Gittertheorie der Metalle in den Weg stellten. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 990—1007. 18/12. [27/11.*] 1919. Berlin.) GROSCHUFF.

W. M. Thornton, *Die thermische Leitfähigkeit fester Isolatoren.* Die Leitfähigkeit von Substanzen wie Quarz oder Paraffin zeigt sich schon durch ihre Abweichung vom WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz als von der der Metalle verschieden. Für Substanzen dieser Art wird eine Formel abgeleitet, wonach $k = E\varrho = V^2\varrho^2$. Dabei bedeutet k die Wärmeleitfähigkeit, V die Schallgeschwindigkeit, E die Elastizität, ϱ die D. Die Beziehung bewährt sich an Quarz, Flintglas, Kronglas, Soda, Graphit, Marmor, Mahagoniholz, Fichtenholz, Eis, Paraffin. Die Elastizität des reinen *Graphits* wurde vom Vf. selbst zu $5,25 \cdot 10^{11}$ bestimmt. Für Kork u. Gummi ist wegen der Besonderheit ihrer Struktur die genannte Beziehung schlechter erfüllt. Die Erfüllung der Beziehung für so verschiedene Körper wie Quarz u. Paraffin wird vom Vf. so gedeutet, daß ein Fundamentalprozeß, der mit der elektrischen Struktur der Materie zusammenhängt, hinter den Erscheinungen verborgen ist. (Philos. Magazine [6] **38**. 705—7. Dez. 1919. Newcastle on Tyne, ARMSTRONG College.) BYK.

Léon Schames, *Ableitung der chemischen Konstanten mehratomiger Gase aus dem Planckschen Wahrscheinlichkeitsbegriff.* Die chemische Konstante mehratomiger Gase wird allgemein für so hohe Tempp., daß der Quanteneffekt nicht mehr merkbar ist, aus dem PLANCKschen Wahrscheinlichkeitsbegriff abgeleitet, wobei Vf. sich an die Methode von PLANCK (Theorie der Wärmestrahlung 1913) anlehnt. Es wird nicht versucht, das Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit streng zu bestimmen. (Physikal. Ztschr. **21**. 38—39. 15/1. 1920. [3/8. 1919.] Frankfurt a. M.) BYK.

Léon Schames, *Chemische Konstante, Trägheitsmoment des Moleküls und Quantentheorie der Gase.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **21**. 38; vorst. Ref.) Ist die chemische Konstante mehratomiger Gase im Gebiet, in dem einerseits der Quanteneffekt, andererseits die inneren Freiheitsgrade unmerklich sind, numerisch bekannt, so läßt sich daraus das Trägheitsmoment berechnen. Das so erhaltene Resultat wird mit den auf anderen Wegen erhaltenen verglichen. Für N_2 stimmen die Werte mit den aus dem BOHR-DEBYEschen Atommodell berechneten gut überein, für O_2 dagegen nicht. Für H_2O entscheidet die Berechnung des Trägheitsmomentes aus der chemischen Konstante eindeutig für die erste PLANCKsche Quantentheorie. Die Werte für H_2 werden ebenfalls diskutiert. Aus der chemischen Konstante der Rotation wird deren charakteristische Temp. abgeleitet, welche in der noch nicht eindeutig festgelegten, den Quantenabfall der Rotation bestimmenden Funktion auftritt. In vollkommen analoger Weise führt die chemische Konstante der Translation zu deren charakteristischer Temp.; es ist dies die Größe, die den Abfall der Translationswärme des entarteten Gases beherrscht. (Physikal. Ztschr. **21**. 39—42. 15/1. 1920. [6/8. 1919.] Frankfurt a. M.) BYK.

Rudolf Mewes, *Irrtümer und Fehler in den wissenschaftlichen Hauptleistungen Lindes.* Es werden die früheren kritischen Besprechungen (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 21; C. **1919**. III. 849) fortgesetzt. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **11**. 42—45. Juni 1919. Berlin.) J. MEYER.

E. Chenard, *Rektifikation durch adiabatische Kondensation ohne Expansion.* Es ist in der Literatur streitig, ob eine Rektifikation von Dampfgemischen durch partielle Kondensation möglich ist. Dies wird namentlich mit Rücksicht auf Erfahrungen in der Technik bei der Rektifikation von Spiritus bestritten. Vf. verteidigt theoretisch die Möglichkeit einer derartigen Trennung und gibt auch einen App. an, der eine solche Trennung praktisch in einem durch die Partialdrucke vorgeschriebenen Maße leistet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 546—52. Okt. 25/7.] 1919.) Byk.

B. Anorganische Chemie.

Jacques Loeb, *Einfluß von Ionen auf die Elektrisierung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Membrane.* Es ist beobachtet worden, daß das W. gelegentlich aus Lsgg. höherer Salzkonz. in solche niederer Konz. zu diffundieren vermag. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß zu beiden Seiten der trennenden Membran verschiedene elektrische Potentiale herrschen, die mit der Anwesenheit von Ionen in Verbindung stehen. Vf. hat deshalb den Einfluß von Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit des W. untersucht. Er stellte sich Kollodiumsäckchen von der Form von 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen her, die über Nacht in einer 1%ig. Gelatinelsg. gebadet wurden. Diese Kollodiumsäckchen wurden durch einen Kork verschlossen, durch welchen eine Glasröhre von 2 mm lichter Weite ging, die als Manometer diente. Diese Säckchen wurden mit der zu untersuchenden Lsg. gefüllt und in dest. W. getaucht, worauf die Diffusion des W. durch Anstieg desselben in der Manometerröhre gemessen werden konnte. Lsgg. von Nichtelektrolyten beeinflussen die Anfangsgeschwindigkeit der Diffusion des W. proportional ihrer Konz., wenn dieselbe nicht unter M/64 liegt. Zuckerlsgg. mit weniger als M/64 lassen das W. im Manometer nicht steigen. Dieser Einfluß der Konz. des gelösten Stoffes auf die Anfangsgeschwindigkeit der Diffusion wird *Gasdruckeffekt* genannt. Lsgg. von Elektrolyten zeigen diesen Gasdruckeffekt auch, aber erst von Konzz. von M/16 oder M/8 an. Lsgg. mit geringeren Elektrolytkonzz. üben einen spezifischen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit des W. durch die Membran aus, die bei den Nichtelektrolyten nicht beobachtet wird.

Trennt man eine wss. Lsg. eines Elektrolyten mit einer geringeren Konz. als M/16 durch eine Kollodiummembran von reinem W., so diffundieren die Wassermoleküle durch die Membran, als wenn sie elektrisch geladen wären, und zwar positiv oder negativ je nach der Ladung der anwesenden Ionen, und als wenn sie elektrostatisch von diesen Ionen angezogen oder abgestoßen würden. Bei Anwendung von Elektrolytlsgg., die theoretisch mit M/64-Rohrzuckerlsgg. isosmotisch waren, konnte folgender Einfluß der Elektrolyten auf die Diffusionsgeschwindigkeiten festgestellt werden: Neutrale Salszlsgg. mit einem uni- oder bivalenten Kation beeinflussen die Diffusionsgeschwindigkeit so, als wenn die Wasserteilchen positiv geladen wären und von dem Anion angezogen, von dem Kation aber abgestoßen würden. Die abstoßende und anziehende Wrkg., die mit der Anzahl der Ladungen auf dem Ion zunimmt, vermindert sich umgekehrt wie eine Größe, die als „Radius“ des Ions bezeichnet werden soll. Diese Regel gilt auch für Alkalilsgg. Lsgg. von neutralen oder sauren Salzen, die ein tri- oder tetravalentes Ion enthalten, beeinflussen die Diffusionsgeschwindigkeit des W. durch eine Kollodiummembran so, als wenn die Wasserteilchen negativ geladen wären und durch das Kation des Elektrolyten angezogen, durch das Anion aber abgestoßen würden. Lsgg. von Säuren und neutralen Salzen mit uni- oder bivalenten Kationen verhalten sich ebenso.

In einer anderen Versuchsreihe wurden Alkalisalzlsgg., deren Konz. zwischen M/8192 und M/16 geändert wurde, in ein Kolliumsäckchen gebracht, das in reines

W. tauchte. Unter diesen Verhältnissen erreicht die eintretende Wassermenge ein Maximum bei M/256, um dann bei M/16 ein Minimum zu erreichen. Von allen Lsgg. ziehen demnach die M/256-Lsgg. das W. am meisten an. Bei Konzz. von 0 bis M/256 überwiegt also die anziehende Kraft des Anions auf die negativ geladenen Teilchen des W., während von da an die abstoßende Wrkg. der N-Ionen vorherrscht. Von M/16 oder M/18 an überdeckt der Gasdruckeffekt die elektrostatischen Wrkgg. der Ionen. Durch den Einfluß der Salzkonz. auf die Diffusionsgeschwindigkeit kann auch die negative Osmose erklärt werden. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 440—46. Oktober [27/8.] 1919. ROCKEFELLER-Inst. New York.) J. MEYER.

Karl Stuchtey, *Spektralanalytische Untersuchungen des Leuchtens zerfallenden Ozons.* Zweck der Arbeit war festzustellen, wie weit die beim Leuchten des Ozons auftretenden Banden mit den bekannten Absorptionsbanden des Ozons übereinstimmen u. ob nicht auch andere Banden des Ozons in Emission aufzufinden sind, von denen aus einer großen Anzahl von spektroskopischen und spektrographischen Messungen ihrer Lage in Absorption bekannt geworden ist. Da man es bei dem durch derartige Oxydationsvorgänge hervorgebrachten Leuchten mit allaktinen Leuchtprozessen zu tun hat, so ergab sich hieraus zugleich auch eine Prüfung, ob das KIRCHHOFFsche Gesetz auch für allaktine Leuchtprozesse wenigstens qualitativ Gültigkeit hat. Aus verschiedenen Gründen war es von besonderem Interesse, festzustellen, ob dem Ozonleuchten auch Emissionsbanden im ultravioletten Teil des Spektrums zukommen. Da die Luminescenzerscheinung des zerfallenden Ozons an sich sehr lichtschwach ist, handelte es sich darum, irgendwie ein möglichst starkes, andauerndes Leuchten des zerfallenden Ozons hervorzurufen und einen genügend lichtstarken Spektrographen zu bauen, der auch für Unterss. im ultravioletten Spektrum geeignet ist u. genügend starke Dispersion aufwies, um die Trennung der einzelnen Banden soweit zu gewährleisten, daß ihre Identifizierung mit bekannten Banden in Absorption sicher durchführbar erschien. Die Erzeugung des Ozons erfolgte durch dunkle elektrische Entladung mittels Durchleiten des O_2 durch BERTHELOTsche Ozonröhren, von denen zwei oder drei hintereinander geschaltet wurden. Das Entbindungsrohr am Ozonisator wurde etwas ausgezogen, um das Gas in zusammengefaßtem Strom gegen Substanzen strömen zu lassen, die imstande waren, Luminescenzerscheinungen am Ozon hervorzurufen. Eine große Anzahl organischer Stoffe wurde auf ihre Leuchtkraft im Ozonstrom untersucht, unter anderem Leinen, Watte, rein oder mit Pyrogallollsg. getränkt, Terpentinöl, Stearinsäure. Das Leuchten hält indes in allen Fällen nur geringe Zeit an. Vf. ließ daher ozonisierten O_2 gegen elektrisch erwärmte Heizöfen strömen und gelangte so zu beständigeren Leuchterscheinungen. Die Heizöfen wurden mit unglasierten Tonzellen nach Art der bei DANIELLschen Elementen verwandten gebaut. Dabei mußte die Leuchtfläche am Ofen so groß sein, daß das ausgedehnte Kollimatorrohr des Spektrographen voll mit möglichst gleichmäßigem Licht unmittelbar ausgefüllt wurde. Ferner mußte der Ofen das Ozon genügend lange Zeit an der Heizfläche festhalten, damit ein möglichst reichlicher Zerfall eintrat. Da nur Tempp. von 400—450° im Ofen erzielt werden konnten, wo die Desozonisierung kaum vollständig ist, so mußte wenigstens für eine recht gute Wärmeabgabe des Ofens an das durchströmende Ozon gesorgt werden. Die Hilfsapp. zur Ozondarst. standen in einem Vorraum zum Experimentierdunkelraum, da ein längerer Aufenthalt in der mit Ozon und Stickoxyden erfüllten Luft des Versuchsraumes unerträglich war. Der für die Unterss. verwendete lichtstarke Quarzspektrograph konnte durch zwei Bleiaufsätze lichtdicht und zum Teil gasdicht abgeschlossen werden. Bei dem Aufsuchen der günstigsten Bedingungen für das Auftreten stärksten Leuchtens des zerfallenden Ozons zeigte sich je nach der Art des verwendeten O_2 eine verschiedene Färbung

des Leuchtens. Bei dem fast reinen O_2 oder auch bei nicht getrocknetem O_2, das mit geringen Spuren N_2 verunreinigt war, erschien das Leuchten bläulich, bei gut getrocknetem, mit etwas N_2 verunreinigtem O_2 gelblich, um bei trockenem, stark mit N_2 gemischtem O_2 eine gelblichorange Färbung anzunehmen. Hiernach war zu vermuten, daß bei ozonisierten N_2-O_2-Gemischen neben dem reinen Leuchten, das durch eine der O_2-Modifikation hervorgerufen wurde, auch noch das Leuchten des N_2 oder von Sauerstoff-Stickstoffverbb. auftrat, wodurch das mehr gelblichorange Leuchten hervorgerufen wurde. Durch geeignete Mischung von O_2 u. N_2, und deren entsprechende Vorbehandlung war es also möglich, das Leuchten des Ozons, der Stickstoff-Sauerstoffverbb. oder beider gemeinsam zu untersuchen. Die Stärke des Leuchtens konnte in allen Fällen noch dann etwas gesteigert werden, wenn gleichzeitig mit dem ozonisierten Gasstrom mittels eines Druckgebläses Luft gegen den Heizkörper geblasen wurde, die durch Terpentinöl geperlt war. Eine Änderung der Art der Spektra rief diese Beimischung nicht hervor. Die Einzelheiten in den erhaltenen Spektrogrammen kleiner Ausdehnung sind so fein u. dadurch auch so lichtschwach, daß sie sich für eine Reproduktion nicht eignen. Um die in seinen Spektrogrammen aufgefundenen Linien zu identifizieren, gibt Vf. einen Überblick über die bereits bekannten Emissionsspektren und Absorptionsspektren des O_2, des Ozons, des N_2 und der Stickstoff-Sauerstoffverbb. Vf. erörtert dabei auch noch, wie weit das Nachleuchten des N_2 in Gemisch von O_2 u. N_2 für seine Verss. in Frage kommt. Außer der spektrographischen Unters. des Leuchtens beim Zerfall von Ozon wurde auch eine solche des Leuchtens im Ozonisator vorgenommen. Dabei wurde die Berthelotsche Ozonröhre möglichst nahe vor den Spalt des Spektrographen gebracht, nachdem zunächst ein Vergleichsspektrum des He aufgenommen war. Bei Durchströmen von Bombensauerstoff erscheint das Leuchten des Ozonisators im wesentlichen blau. Die Spektrogramme zeigten dabei nur Banden der zweiten positiven Gruppe des N_2. Bei der Ozonisierung des medizinischen O_2 der Firma Hellige, Freiburg, erschien der Ozonisator in einem hellen, orangegelben Licht, das Spektrogramm läßt zunächst auch hier wieder das Spektrum der zweiten positiven Gruppe des N_2 deutlich erkennen; jedoch zeigen sich neben diesen Banden schwach, aber doch meßbar Banden, die dem Ozon und der Stickstoff-Sauerstoffverb. Y zuzuschreiben sind. In den Spektrogrammen, die von dem Leuchten des im Heizofen zerfallenden Ozons gewonnen wurden, treten die Banden des Körpers Y stark in Erscheinung. Es konnten alle bisher in Absorption bekannten Banden in Emission aufgefunden werden. Das Gleiche gilt für die Banden des Ozons. Andere Linien oder Banden, die nicht mit den Absorptionsbändern des Ozons oder des Y übereinstimmen, zeigen die Photographien nicht. So fehlten jegliche Linien oder Banden, die dem N_2 oder anderen N_2-O_2-Verbb. als dem Y zuzuschreiben wären. Um zu einer Erklärung des Ozonleuchtens zu kommen, wird auf die sich im Ozonisator abspielenden Vorgänge eingegangen, wobei die über Schwingungszentren und Träger der Spektren vorliegenden Unterss. zu berücksichtigen sind. In beiden Fällen, sowohl beim Leuchten im Ozonisator, wie beim Leuchten des am Heizofen zerfallenden Ozons hat man es mit einer reinen Luminescenzerscheinung zu tun. Die beim Leuchten des zerfallenden Ozons verwendete Wärme hat nur den Zweck, die Zerfallsgeschwindigkeit der O_3-Moleküle zu erhöhen. Bei dem Zerfall des O_3 in O-Atome können dann chemische Rkk. verschiedener Art auftreten. Das Entstehen von O-Atomen und Ionen wird bei dem Mechanismus des Leuchtprozesses eine wesentliche Rolle spielen. Bei der so gewonnenen Erklärung des auftretenden Leuchtens ergibt sich kein Widerspruch gegen die Anschauungen über die B. des Ozons durch stille elektrische Entladung. Die Natur des Ozonleuchtens ist unabhängig von der Ggw. sich oxydierender Sub-

stanzen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 161—97. Januar [April 1919] 1920. Marburg, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Georges Baume und **Marius Robert**, *Über einige Eigenschaften des reinen oder in Stickstoffdioxyd gelösten Anhydrids der salpetrigen Säure.* Die Vff. haben einen App. gebaut, in dem sie die FF. und die Dampfdrucke der Gemische von N_2O_3 und N_2O_4 bestimmen konnten. Die Schmelzkurve des Systems N_2O_4—N_2O_3 wies nur einen eutektischen Punkt auf und bestätigte die älteren Messungen von WITTORF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **41**. 85; C. **1904**. II. 1021). Stark abgekühltes N_2O_4 absorbiert heftig NO unter B. von N_2O_3, bis sich 97% N_2O_3 gebildet haben. Es wurden dann von diesen Mischungen, die aus NO, N_2O_4 und N_2O_3 bestehen, die Dampfdrucke gemessen. Aus den Dampfdruckmessungen ergibt sich der K.P. des reinen N_2O_3 unter 760 mm zu —27°. Das Anhydrid der salpetrigen S. kann rein nur im festen Zustande oder im fl. nur unter einem entsprechenden NO-Drucke bestehen. Oberhalb —100° zerfällt es, indem die fl. Phase sich an N_2O_4, die gasförmige aber an NO anreichert. Die Anwesenheit des NO im Dampfe konnte durch starke Abkühlung direkt nachgewiesen werden, da es sich dann neben den festen blauen Tropfen von N_2O_3 in Form farbloser fester Massen abscheidet. Beim Erwärmen verdampfen diese Massen explosionsartig und können den App. zertrümmern. N_2O_3 läßt sich nur in einer NO-Atmosphäre destillieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 968—70. 24/11. 1919.) J. MEYER.

Paul Pascal und **Garnier**, *Spezifische Wärme von Schwefelsäuren, Salpetersäuren und ihren Mischungen* (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 142; C. **1919**. IV. 656). Die nach der elektrischen Methode bestimmten Werte sind in Form von Tabellen und Kurven wiedergegeben (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 8—18. 5/1. 1920. [15/1. 1919].) RICHTER.

Knud Aage Nissen, *Serien mehrfacher Linien im Argonspektrum.* Die Höchstzahl der zusammengehörigen Nebenseriengrenzen beim A ist nach dem Vf. gleich 18. Es ist zu erwarten, daß man auch bei den übrigen Edelgasen wie beim A und auch beim He die Höchstzahl der zusammengehörigen Nebenseriengrenzen gleich der Elektronenzahl pro Atom annehmen darf. (Physikal. Ztschr. **21**. 25—28. 15/1. 1920. [Nov. 1919.] Kopenhagen.) BYK.

J. Meunier, *Neue Untersuchungen über die Reduktionsspektren und besonders das des Magnesiums und seiner Verbindungen.* Die Reduktionsspektren wurden in der H_2-Flamme erzeugt. Die Ausströmungsöffnung des Gases bestand nicht mehr wie früher aus Glas, sondern aus Quarz. Der benutzte Spektrograph enthält nur ein einziges Prisma u. gibt nur eine mäßige Dispersion. Aber eine solche ist für die Erzeugung charakteristischer Spektren geeigneter als eine zu weit getriebene spektrale Zerlegung. Ein Mg Band am Rande der H_2-Flamme zeigt in einem gewöhnlichen Spektroskop eine grüne Bande, die sog. γ-Bande. Das linienreiche Spektrum des Mg erscheint indes nur in der H_2-Flamme, während in O_2 ein kontinuierliches Spektrum erscheint. Am interessantesten ist das ultraviolette Reduktionsspektrum des Mg zwischen 3700 und 4000 Angström. Wellenlängen von einzelnen Linien wurden hier bestimmt zu 3703, 3708, 3714, 3720, 3728, 3732, 3750, 3755, 3759, 3774. Die Mitte der stärksten Gruppe wird durch die Linie 3838 gebildet. Das gleiche Spektrum tritt auch in H_2 bei dem Chlorid, dem Oxychlorid, Sulfat, Nitrat und Carbonat auf, sowie bei der freien Magnesia. Dagegen bleiben diese Linien beim Pyrophosphat aus, bei dem ein kontinuierliches Spektrum auftritt. Offenbar wird diese Verb. nicht in der H_2-Flamme reduziert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 562—65. Oktober [1/7.] 1919.) BYK.

J. Meunier, *Reinigung der Magnesia. Bedingungen, unter denen sich Periklas oder krystallisierte Magnesia bildet.* Die angeblich reine Magnesia enthält gewöhnlich noch kleine Mengen Ca, Mn und K, die sich dem analytischen Nachweis ent-

ziehen, aber spektralanalytisch zu erkennen sind. Zur Reinigung von Ca wurde ein Verf. angewandt, das auf der Eigenschaft der Saccharose gegründet ist, CaO nicht, aber $CaCO_3$ oder MgO zu lösen. Da der Kalk in der Magnesia in Form des Carbonates enthalten ist, muß man zunächst die Substanz auf Rotglut erhitzen, um das Carbonat zu calcinieren. Nach der Operation, die in einem Porzellanschiffchen in einem PERROTschen Ofen ausgeführt wird, behandelt man die Magnesia mit einer 10%ig. Zuckerlsg., wobei die filtrierte Lsg. mit Kaliumoxalat einen beträchtlichen Nd. gibt. Das Verf. muß mehrmals wiederholt werden, um die Magnesia vollständig von Ca zu befreien. Der Fortschritt der Reinigung wird an der Ca-Linie 4226 verfolgt. Dann wird die so vorgereinigte Magnesia in HCl gelöst und nach dem Eindampfen zur Trockne in einem Porzellanschiffchen auf Rotglut erhitzt. Dabei verdampft die Magnesia und setzt sich an den Wänden des Rohres in Form von Periklaskrystallen ab. Es sind kubische Krystalle, besonders Oktaeder u. Tetraeder. Die erhitzte Magnesia auch in krystallisierter Form ist zwar noch von HCl l., aber langsamer als die gepulverte. In den verdampften Krystallen erscheinen auch die Spektren von Ca und Mn nicht mehr. $MgSO_4$ kann man frei von Ca durch wiederholte Krystallisation erhalten. Indem man es durch die berechnete Menge Bariumnitrat in das Nitrat überführt und calciniert, kann man reines MgO gewinnen; aber es kommt doch leicht zu einer Verunreinigung durch Ba. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 560—62. Okt. [1/7.] 1919.) BYK.

W. Albert Noyes jr., *Über das Potential, welches zur Elektrolyse von Eisenlösungen notwendig ist.* Nach einer Darlegung der theoretischen Verhältnisse bei der Elektrolyse eine Salzlösung zwischen Elektroden aus demselben Metalle berichtet der Vf. über Spannungsmessungen, die er bei Benutzung desselben App., der ihm bei der Elektrolyse der H_2SO_4 (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1049; C. **1919**. III. 588) gedient hat, mit Eisen angestellt hat. Bei Zimmertemp. erhielt er eine Kurve mit zwei Knickpunkten. Der erste Knickpunkt bei 0,37 Volt entspricht der Anwesenheit von geringen Mengen Ferrisalzen, während der andere Knickpunkt bei 0,66 Volt genau dem Polarisationswerte des Ferroions entspricht. Es ist demnach unmöglich, Eisen mit einer geringeren Spannung als 0,66 Volt niederzuschlagen. Es wurde dann die Abhängigkeit der Polarisationsspannung des Ni u. des Fe von der Temp. gemessen. Für Ni beträgt der Temperaturkoeffizient zwischen 29 und 59,5° 0,0056 Volt, für Fe zwischen 20 und 50° 0,007 Volt. Die gemessene Polarisation scheint kleiner als das Potentialminimum zu sein, das zur elektrolytischen Abscheidung des Fe notwendig ist. Der Unterschied ist wohl auf Passivität zurückzuführen. In der Temperaturkurve des Fe tritt ein Minimum auf, das in der Ni-Kurve fehlt und wohl mit einem Wechsel der Valenz in Verb. steht, welches auf Sauerstoffspuren in der Lsg. zurückzuführen ist. Das Potentialminimum liegt bei 110°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 971—73. 24/11. [17/11. 1919.].) J. MEYER.

Fried. Riedel, *Die Abkühlung hocherhitzter Eisenkörper und die Temperaturverteilung in deren Innern.* Sowohl für die zweckmäßige Ausgestaltung der Arbeitsvorgänge bei der Verarbeitung warmen Eisens, wie namentlich im Hinblick auf den hohen Kohlenverbrauch für die Eisenerzeugung und -verarbeitung ist eine rechnerische Verfolgung der von den Eisen- u. Stahlmengen aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen aussichtsvoll. Vf. behandelt die Abkühlungsverhältnisse hocherhitzter Eisenkörper durch Strahlung und Leitung und leitet Formeln zur Berechnung der Abkühlungszeiten usw. ab, welche sich durch die zur Kontrolle ausgeführten Strahlungsverss. bestätigen ließen. Endlich werden noch Verss. über die Temperaturverteilung im Innern eines hocherhitzten Eisenkörpers mitgeteilt. (Stahl u. Eisen **40**. 1—9. 1/1. Essen.) GROSCHUFF.

G. Jantsch und **W. Urbach**, *Über Verbindungen des Thoriums. I. Über*

Additions- und Substitutionsverbindungen des Thoriumchlorids. Die von A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. I. DAVIDSOHN gemachten Angaben über Additions- und Substitutionsverbb. des Thoriumchlorids (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **35**. 447; C. **1903**. II. 330) konnten von den Vff. zum großen Teil bestätigt werden; in einigen Fällen sind sie aber zu anderen Resultaten gelangt. Bei der Einw. von A., bezw. Aceton auf Thoriumchlorid erhielten sie die von den genannten Autoren bereits dargestellten Additionsverbb. $ThCl_4 \cdot 4C_2H_5 \cdot OH$ u. $ThCl_4 \cdot 2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Acetophenon und Benzophenon wirken auf das im Ä. suspendierte Thoriumchlorid ein unter B. zweier neuer Verbb. $ThCl_4 \cdot 4CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ u. $ThCl_4 \cdot 4C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Im Gegensatz zu ROSENHEIMs Angaben reagieren auch Monocarbonsäuren mit Thoriumchlorid, indem die Chloratome unter Entw. von HCl leicht gegen die betreffenden Carbonsäurereste ausgetauscht werden. Bei der Einw. von Eg. entsteht z. B. das Acetat $Th(OOC \cdot CH_3)_4$ u. bei der Einw. von Benzoesäure bilden sich die Verbb. $ThCl(OOC \cdot C_6H_5)_3$ und $Th(OOC \cdot C_6H_5)_4$. Die B. des Chlorobenzoats ließ vermuten, daß die Substitution stufenweise vor sich geht. Diese Tatsache konnte genau festgestellt werden bei der Einw. des Salicylsäuremethylesters auf Thoriumchlorid. Während ROSENHEIM und seine Mitarbeiter nur das Monosubstitutionsprod. $ThCl_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$ erhielten, fanden Vff., daß der Grad der Substitution abhängig ist von der Temp., bei der die Rk. stattfindet. Bei gewöhnlicher Temp. lagert sich der Ester zunächst an das Chlorid an unter B. der Additionsverb. $ThCl_4 \cdot C_6H_4(OH) \cdot COOCH_3$, die allerdings schwer zu fassen ist. In sd. Chlf. wirken beide Komponenten aufeinander ein unter B. von $ThCl_3O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$, in sd. Bzl. bildet sich $ThCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3)_2$, in sd. Xylol $ThCl(O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3)_3$. Hierbei wurde stets ein Überschuß an Ester angewandt und der Vers. erst dann unterbrochen, als sich kein HCl mehr entwickelte. Die Eliminierung des letzten Chloratoms im Thoriumchlorid ist Vff. nicht gelungen, trotzdem sie die Rk. bei noch höherer Temp., bezw. direkt in sd. Salicylsäuremethylester vor sich gehen ließen. Es liegt hier eines der wenigen Beispiele vor, bei dem der Vorgang der Substitution genau verfolgt werden konnte. Wird Thoriumchlorid mit Salicylaldehyd in Ä. geschüttelt, so entsteht ein Anlagerungsprod. $ThCl_4 \cdot 2C_6H_4(OH)CHO$, das recht unbeständig ist. Bei längerem Erhitzen in Ä. oder besser in sd. Chlf. bildet sich ein Disubstitutionsprod. $ThCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2$, während ROSENHEIM ein Monosubstitutionsprod. darstellen konnte. Wasserfreies Thoriumchlorid bildet somit mit Carbonylverbb. Anlagerungsverbb. Enthalten diese eine freie OH Gruppe, so erfolgt zunächst Addition und dann Substitution, deren Grad von der Temp. abhängig ist.

Experimenteller Teil. $ThCl_4 \cdot 4C_2H_5 \cdot OH$ aus 3 g wasserfreiem $ThCl_4$ und 100 ccm absol. A. Aus der klaren Lsg. krystallisieren im Exsiccator über P_2O_5 und $CaCl_2$ weiße, feine prismatische Tafeln aus, die stark hygroskopisch sind und bei längerem Stehen über $CaCl_2$ A. wieder abspalten. — $ThCl_4 \cdot 2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ durch Schütteln einer Aufschlämmung von 3 g $ThCl_4$ in 50 g frisch dest. Aceton. Weiße, prismatische Nadeln. — $ThCl_4 \cdot 4CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ mit 7 g Acetophenon und 100 ccm wasserfreiem Chlf. am Wasserbade. Weiße, speerähnliche, stark hygroskopische Nadeln, die im Vakuum über P_2O_5 langsam das gesamte Acetophenon wieder abgeben. — $ThCl_4 \cdot 4C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Feine, stark hygroskopische Nadeln. Darst. analog derjenigen des Acetophenonadditionsprod. — *Thoriumacetat*, $Th(OOC \cdot CH_3)_4$, durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ mit 100 ccm Eg. zunächst am Wasserbade, dann über freier Flamme. — *Thoriumbenzoat*, $Th(OOC \cdot C_6H_5)_4$, durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ und 6 g reiner Benzoesäure mit 100 ccm Xylol bis zum Aufhören der HCl-Entw.; feine Krystalle. — *Thoriumchlorobenzoat*, $ThCl(OOC \cdot C_6H_5)_3$. Feine, weiße Nadeln, die sich bei der Einw. von von 3 g $ThCl_4$ und 6 g Benzoesäure in hochsd. Lg. nach 6-tägigem Erhitzen im Ölbade bilden. Stark hygroskopisch, unl. in Bzl. und Chlf. — $ThCl_4 \cdot 2C_6H_4(OH) \cdot$

CHO durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ und 4 g Salicylaldehyd in 100 ccm absol. Ä. am Wasserbade. Abscheidung einer hellgelben, feinkrystallinischen Substanz aus der anfangs hellgelb gefärbten Lsg. — $ThCl_2(O\cdot C_6H_4\cdot CHO)_2$ durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ mit 4 g Salicylaldehyd in 100 ccm wasserfreiem Chlf. bis zum Aufhören der HCl-Entw. Die sich bildende tiefgelbe Lsg. läßt man langsam in 100 ccm frisch dest., tiefsd. Lg. eintropfen; es erfolgt Abscheidung eines feinkrystallinischen, kanariengelben Nd., der stark hygroskopisch ist. — Thoriumchlorid und Salicylsäuremethylester: a) Additionsprod. $ThCl_4\cdot C_6H_4(OH)\cdot COO\cdot CH_3$ durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ und 4,5 g frisch dest. Salicylsäuremethylester in 100 ccm absol. Ä. bis zum Einsetzen der HCl-Entw. Weiße, feine Krystalle. b) Monosubstitutionsprod. $ThCl_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COO\cdot CH_3$ durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ mit 3 g Salicylsäuremethylester und 100 ccm Chlf. am Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entw. Feine, weiße Krystalle. c) Disubstitutionsprod. $ThCl_2(O\cdot C_6H_4\cdot COO\cdot CH_3)_2$ durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ u. 5 g Salicylsäuremethylester in 50 ccm trocknem Bzl. am Wasserbade. Feine, weiße Nadeln. Die Reste des Salicylsäuremethylesters sind sehr fest gebunden; denn wird das Disubstitutionsprod. in absol. A. suspendiert und mit wasserfreiem $FeCl_3$ versetzt, so tritt erst nach längerer Zeit, bezw. beim Erhitzen Violettfärbung ein. d) Trisubstitutionsprod. $ThCl(O\cdot C_6H_4\cdot COO\cdot CH_3)_3$ durch Erhitzen von 3 g $ThCl_4$ und 7,3 g Salicylsäuremethylester in 100 ccm Xylol bis zur beendeten HCl-Entw. Die schwach gelb gefärbte Lsg. läßt man in tiefsd. Lg. tropfen, wobei ein weißes, feinkrystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver ausfällt (Helv. chim. Acta 2. 490—500. [25/7. 1919.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) Wege.

H. F. Kalmus und **K. B. Blake**, *Magnetische Eigenschaften von Eisen-Kobaltlegierungen.* (Journ. Ind. and Engin. Chem. **1917**. 123; C. **1918**. I. 1207.) Während die technischen Eigenschaften der Eisen-Kobaltlegierungen von der Zus. Fe_2Co zu wünschen übrig lassen, können ihre magnetischen Eigenschaften von großem Werte für elektromagnetische Apparate sein, wo ungewöhnliche magnetische DD. verlangt werden. Die hohe magnetische Sättigung kann leicht nachgewiesen werden, da schon ein Handmagnet bedeutend größere Stücke der Legierung als reinen Eisens zu heben vermag. Die besten Gußstücke besitzen einen Sättigungswert, der 10—13% größer als der des Eisens ist. Die maximale Permeabilität beträgt 13000 bei einer D. von 8000 Gaus. Dieser Wert ist zwar etwas kleiner, als der des reinen, aber erheblich größer, als der des gebräuchlichen Eisens. Der Hysteresisverlust ist kleiner, als der des gewöhnlichen Handelsumformerstahls. Der spezifische elektrische Widerstand beträgt ungefähr 10 Mikrohms. Die wichtigste Eigenschaft der Legierung Fe_2Co ist die Permeabilität in Mittelfeldern. Bei Anwendung von 50—200 Gilberts pro qcm ist die Permeabilität ungefähr 25% größer, als die des reinen oder des Handelseisens. (Journ. Franklin Inst. **183**. 234. Februar 1917. — Canada Department of Mines, Mines Branch, Report Nr. 413, 1916.) J. Meyer.

Chester A. Pierlé, *Die Elektrochemie des Urans und die Einzelpotentiale einiger Uranoxyde.* In der Absicht, metallisches Uran auf elektrolytischem Wege darzustellen, wurde das elektrolytische Verhalten verschiedener Uranverbb. in wss., nichtwss. Lsgg. und in Schmelzen untersucht. Die Uranylsalze scheiden in wss. Lsgg. bei niederen Stromdichten hydratisches Uranoxyd $UO_2\cdot H_2O$ ab, das dann später durch die Wrkg. des Stromes in einen schwarzen Nd. von wechselnder Zus. verwandelt wird. Bei Anwendung höherer Stromdichten wird Uranylsulfat in Uranosulfat übergeführt. In Ggw. freier Säuren ist die Menge des erhaltenen Nd. nur gering. Er haftet trotz seines metallischen Aussehens nur schlecht. In neutraler oder alkal. Lsg. besteht der Nd. aus einem Gemisch schwarzer u. gelber Oxyde. Die Anwendung von Diaphragmen ist ohne Erfolg. Bei der Anwendung von alkal. Uranyltartrat- und -citratlsgg. erhält man einen Nd. von Oxyden, der an U viel reicher ist, als der aus den sauren Lsgg. erhaltene. Die Leitfähigkeit

nichtwss. Uranylsalzlsgg. ist eine Funktion des Wassergehaltes u. die auftretenden Ndd. bestehen aus Oxyden, die durch organische Stoffe verunreinigt sind. Wasserfreies Pyridin u. wasserfreies Urantetrachlorid bilden Lsgg., welche den elektrischen Strom zu leiten vermögen, und aus denen man einen Nd. erhalten kann, der aus Uran und Pyridin besteht. Auch wasserfreies Aceton vermag mit UCl_4 ebenfalls leitende Lsgg. zu bilden. Die hieraus abgeschiedenen Ndd. bestehen aber auch nicht aus reinem U und vermögen aus Hg_2SO_4-Lsgg. Quecksilber abzuscheiden. Urantetrachlorid reagiert mit Aceton unter B. von 2,2-Dichlorpropan. Lsgg. von Kalium-Uranylfluorid liefern aus saurer, neutraler oder alkal. Lsg. einen Nd., der F enthält. Die Zus. des Nd. aus saurer Lsg. ist $UF_4 \cdot 6H_2O$. Die Ndd. aus Lsgg. von Kalium-Uranylcyanid bestehen aus Kaliumuranat.

Zur Best. der Einzelpotentiale von gepulverten Metallen und ihren Oxyden kann man dieselben mit Gelatine als Paste auf eine Pt-Elektrode auftragen. Das Uranooxyd UO_2 lieferte ein Einzelpotential, das mit demjenigen des grünen Oxydes U_3O_8 identisch war. Als Elektrolyt diente eine Lsg., die 14,3 g wasserfreies Uranylnitrat im Liter enthielt. Die beobachteten Werte gegen eine Normalkalomelelektrode lagen in der Nähe von —0,78 Volt. Der schwarze Nd., der sich bei der Elektrolyse von Uransalzen bildet, ist nicht $U_3O_8 \cdot 2H_2O$, sondern $U_3O_{10} \cdot 2H_2O$. Diese Verb. gibt nicht dasselbe Einzelpotential wie U_3O_8. Die Stellung des U in der elektrochemischen Spannungsreihe konnte aus Mangel an genügend reinem U nicht festgelegt werden. (Journ. Physical Chem. **23**. 517—53. November [20/6.] 1919. Univ. Wisconsin, Madison.) J. Meyer.

J. Aloy und **E. Rodier**, *Über die violetten Uranverbindungen.* Die violetten Uranverbb. bilden sich allgemein, wenn man 1—5%ig. Lsgg. dem Sonnenlicht in Ggw. einer oxydablen Substanz aussetzt und einen Säureüberschuß vermeidet. Geeignete oxydable Substanzen sind Aldehyd, A., Ä. und Glucose. Bei Uransalzen von Polyoxysäuren wie Weinsäure und bei Uranoxalat erwies sich der Zusatz dieser Verbb. als unnötig. Die Wirksamkeit der Strahlen nimmt mit ihrer Brechbarkeit stark zu und ist am größten im Ultraviolett; die Anwendung von Röntgenstrahlen ergab ein negatives Resultat. Da die violetten Ndd. auch beim Erwärmen von Uranyllsgg. mit Uranosalzen erhalten werden, beruht ihre B. bei der Belichtung von Uranyllsgg. in Ggw. von oxydablen Verbb. offenbar ebenfalls auf der partiellen Reduktion zu Uranosalzen. Analysen der violetten Ndd., die nach Ebelmen (Liebigs Ann. **43**. 294) aus einem Hydrat von U_3O_8 bestehen sollen, ergaben stets weniger UO_2 als dieser Formel entspricht, was nach den Vff. darauf zurückzuführen ist, daß sie noch gebundene Säure enthalten, die erst bei wiederholtem Waschen mit h. W. entfernt wird. Es gibt demnach viele violette Uranverbb. von analoger Konst., die durch Verlust des Säurerestes in die grüne Verb. $U_3O_8 + 2H_2O$ von Ebelmen übergehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 101—5. 20/1. 1920. [12/12. 1919].) Richter.

P. Curie, *Die Radioelemente und ihre Klassifikation.* Kurze Besprechung der radioaktiven Elemente. Dieselben können klassifiziert werden auf Grund ihrer mittleren Lebensdauer oder auf Grund ihrer genetischen Beziehungen zu gewissen Familien. Auch eine Einteilung auf Grund ihres elektrochemischen Verhaltens oder auf Grung ihrer Valenz und deren Änderungen bei Umwandlungen nach der Verschiebungsregel ist möglich. Es wird dann eine Einteilung nach Gruppen mit gleichen chemischen Eigenschaften durchgeführt: Urangruppe mit Ur I u. Ur II; Thoriumgruppe mit Th, RaTh, UrX, UrY, Ionium und Ra-Ionium; UranX_2-Gruppe; Ra-Gruppe mit Ra, Mesothorium I, ThX, AcX; Gruppe der Gase mit den Emanationen des Ra, Th, Ac; Actiniumgruppe mit Ac und Mesothorium II; Poloniumgruppe mit Po, RaA, ThA, AcA, RaC′, ThC′; Wismutgruppe mit RaE, RaC, ThC, AcC; Thalliumgruppe mit RaC″, ThD, AcD; Bleigruppe mit RaB, ThB, AcB u.

RaB. Zum Schluß wird die Theorie von J. J. Thomson über die Anordnung der Elektronen im Atom besprochen. (Chem. News **119**. 211—12. 7/11. 1919. Nach einem Auszuge aus Le Radium, Bd. **11**.) J. Meyer.

R. de Montessus de Ballore, *Über das Atomgewicht des Blei-Radiums.* Es ist gewagt, dieses Atomgewicht auf 206 festzusetzen; es liegt viel wahrscheinlicher bei 206,5 $\pm$ 0,05. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**. 673. 15/12. 1919.) Rühle.

Georges Heym, *Beitrag zur Kenntnis der Überführungszahlen der Ionen des Cadmiumjodids.* Bei den Cadmiumjodidlsgg. hängt die Überführungszahl des Jods stark von der Konz. der Lsg. ab. Vf. bestimmt diese Überführungszahl von neuem, indem er CdI_2-Lsgg., deren Konzz. zwischen 0,07 und 0,007 g im Liter geändert wurden, zwischen Cd-Elektroden elektrolysierte und die Konzentrationsänderungen durch Analyse des CdI_2-Gehaltes bestimmte. In Übereinstimmung mit den früheren Befunden findet Vf., daß die Überführungszahl des Jods in CdI_2-Lsgg. mit zunehmender Konz. von 0,55—1 wächst. Dies Verhalten erklärt sich aus der Autokomplexbildung zu $Cd[CdI_4]$. (Ann. de Physique [9] **12**. 443—55. Nov.-Dez. 1919.) J. Meyer.

M. de Broglie, *Über das X-Strahlenspektrum des Wolframs.* Bei den Betrachtungen an einer größeren Anzahl von Spektren des Wolframs findet Vf. nicht durchweg dieselben Linien, wie Siegbahn u. Overn. Die Unterschiede werden dargelegt. Die Theorie von Sommerfeld, die ein fundamentales Frequenzintervall voraussehen läßt, läßt bei den Elementen mit höheren Stellungszahlen wachsende Unterschiede zwischen Berechnung und Beobachtung auftreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 962—65. 24/11. 1919.) J. Meyer.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Streintz und **A. Wesely**, *Über unipolare Leitung an Krystallen.* Der gemessene Widerstand eines Krystalles besteht aus der Summe zweier Widerstände. Der eine kommt dem Erz selbst zu (Eigenwiderstand); der andere entsteht an den Grenzflächen mit der metallischen Zuleitung (Übergangswiderstand). Während der kleine Eigenwiderstand das Ohmsche Gesetz befolgt und von der Temp. in derselben Weise abhängt wie der der Metalle, gehorcht der Übergangswiderstand nicht dem Ohmschen Gesetz und hängt von der Temp. nach einer Exponentialfunktion ab. Der Übergangswiderstand wird in ähnlicher Weise wie von der Temp. auch von der Stromstärke beeinflußt, außerdem hängt er ab vom Druck, unter dem der Krystall gegen die Zuleitungen gepreßt wird, von der Dauer der Berührung mit ihnen und endlich von der Natur des Metalles, aus dem sie bestehen. Aus einem neu beschriebenen Vers. schließen Vff., daß ein Sulfid das zu derartigen Verss. gedient hat (Ag_2S) von einer Atmosphäre umgeben ist, die durch seine Verdampfung gebildet wird. Die Dampftension des schon bei Zimmertemp. wenig harten Silberglanzes ist nun eine verhältnismäßig große, weshalb es unter Anwendung von besonderer Geduld gelingt, ihn von seiner Atmosphäre zu befreien und damit vom Übergangswiderstand zu reinigen. *Bleiglanz* ist härter, die Tension seines Dampfes bei gleichen Umständen wahrscheinlich geringer, sein Übergangswiderstand, der aber gleichfalls von Temp. und Stromstärke, wenn auch in geringerem Grade, beeinflußt wird, wesentlich kleiner. Dasselbe gilt für die noch härteren Krystalle *Schwefelkies*, *Arsenkies*, *Eisenglanz*. Auf Grund ihrer Erfahrungen erscheint es den Vff. nötig festzustellen, wie weit eine Beziehung zwischen dem Übergangswiderstand und der unipolaren Leitung vorhanden ist. Die elektrochemische Theorie der unipolaren Leitung ist nach den Ausführungen der Vff. unhaltbar. Da zu erwarten stand, daß sich die Grundflächen der Krystalle entsprechend ihren verschiedenen Übergangswiderständen beim Durchleiten von Strömen

verschieden erwärmen würden, erschien es notwendig in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft Temp.-Messungen vorzunehmen. In der Tat ergab sich die unipolare Leitung mit einem Temp.-Unterschied an den Endflächen des Krystalles als verbunden. Der schwächere Strom fließt durch den Krystall von der wärmeren zur kälteren Verbindungsstelle. Mit wachsender Stromstärke sinkt der Übergangswiderstand, steigt die Unipolarität. Beide Größen nehmen bei steigendem Druck ab. Mit zunehmender Spannung im gesamten Stromkreise nimmt die Unipolarität innerhalb weiter Grenzen proportional ab, während der Übergangswiderstand sich dabei nicht ändert. (Physikal. Ztschr. **21**. 42—50. 15/1. 1920. [28/7. 1919.] Graz, II. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

George E. Éwe, *Vermischte mineralogische Bemerkungen.* Eine als Hautpuder verwendete Probe *Töpferton* enthielt 45,25% SiO_2, 3,03% Fe_2O_3, 34,47% Al_2O_3, 0,99% MgO, 5,85% K_2O + Na_2O, 11,41% Glühverlust. *Geiserinkrustationen* enthielten weiße Flecken von KNO_3. Untersuchte Proben *Umbererde* waren frei von Schwermetallen außer Eisen, enthielten aber mehrfach 0,1% As. *Walkererde* für pharmazeutische Zwecke enthielt weniger als 1:100000 As. (Amer. Journ. Pharm. **91**. 795—98. Dez. 1919. Laboratories H. K. Mulford Company, Philadelphia, Pa.) Manz.

Richard Ambronn, *Die Durchforschung der Erdrinde und ihre Nutzbarmachung im Berg- und Tiefbau.* Vf. weist auf die Bedeutung der Verwertung der *physikalischen Eigenschaften der Gesteine* zur Ermittlung des Aufbaues der obersten Schichten der Erdrinde hin und erörtert das Gebiet dieser „physikalischen Aufschlußarbeiten". (Ztschr. f. angew. Ch. **32**. 353—55. 11/11. [2/10.] 1919. Göttingen.) Jung.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Der Einfluß des Seesalzes auf den Druck des Kohlendioxyds und die Alkalinität der natürlichen Gewässer.* Vf. hat den Zusammenhang zwischen Alkalinität (p_H) u. dem Verhältnis von Äquivalenten Alkali zu Molekülen Kohlensäure (R) für Seewasser und Süßwasser untersucht. Nach den Verss. nehmen alle Ww. von höherer Alkalinität als $p_H = 8{,}1$, d. h. fast alles Oberflächenwasser, CO_2 aus der Luft auf. Die direkten Verss. bestätigen also, daß ein W., dessen Gesamtalkalinität 2,2 Milliäquivalente beträgt, der niedrigste Betrag und die höchste Acidität, die normalerweise im Seewasser angetroffen wird, sich gerade im Gleichgewicht mit der atmosphärischen Kohlensäure befindet, und daß in allen anderen Fällen das W. CO_2 aufnimmt. Das Oberflächenwasser der See nimmt CO_2 nicht nur aus der Luft auf, sondern auch aus tieferen Schichten, in denen sich fast unveränderlich niedrige Alkalinitätswerte finden, und durch das Absterben von Pflanzen. Die Alkalinität von über 8,1 im Oberflächenwasser wird offenbar durch die photosynthetische Wrkg. von Meergras, Plankton etc. aufrecht erhalten. Ein anorganisches Agens, das diese Wrkg. haben könnte, kennt man nicht. Da andererseits bei einer Alkalinität unter $p_H = 8{,}1$ der Kohlensäuredruck im Seewasser größer wird als in der Atmosphäre, kann die Alkalinität des Oberflächenwassers nicht wesentlich unter diesen Punkt sinken.

Die Alkalinität des bicarbonathaltigen Süßwassers wird durch ein anderes chemisches Gleichgewicht auf etwa $p_H = 8$ gehalten. In diesem Fall ist das Verhältnis $R = 1{,}00$ und entspricht einer Alkalinität $p_H = 8{,}2$. Lsgg., in denen R größer als 1 ist, und die nennenswerte Mengen von Carbonat enthalten, können in Süßwasser nicht lange bestehen, da sie CO_2 aus der Luft aufnehmen und wahrscheinlich auch in vielen Fällen Calciumcarbonat oder basisches Magnesiumcarbonat abscheiden. Vf. bespricht dann noch die Verhältnisse, welche eintreten, wenn sich Seewasser mit Süßwasser vermischt. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1223—30. Nov. [22/7.] 1919. Port Erin, Isle of Man. Marine Biological Station.) Posner.

A. Schmauss, *Die Chemie des Nebels, der Wolken und des Regens.* Es werden

die Beziehungen der Meteorologie zur Kolloidchemie kurz beleuchtet. Rauch z. B., der von den Schornsteinen aufsteigt, oder Vulkanstaub, der in außerordentlich feiner Verdünnung in der Atmosphäre monate-, jahrelang suspendiert bleiben kann, sind Repräsentanten eines Aerosols Gas + Fest. Der Zustand des stabilen, nicht nässenden Nebels und der meisten Wolkenarten wäre mit Gas + Flüssig zu bezeichnen; die Cirruswolken sind dem ersten Zustand zuzuweisen, da sie das W. als feine Eiskryställchen enthalten. Die Atmosphäre zeigt als Aerosol den typischen Tyndalleffekt. Die Opalescenz der kolloiden Lsgg. hat auch in der Atmosphäre analoge Erscheinungen. Sehr wichtig ist die Parallele zu den elektrischen Eigenschaften der Kolloide, die näher ausgeführt wird. Die Koagulation und die Entstehung des Regens werden ebenfalls als analoge Erscheinungen betrachtet. Ein Analogon der LIESEGANGschen Ringe zeigt sich in den Wolkenetagen. (Umschau 24. 61—63. 24/1.; Bayer. Ind.- u. Gewerbeblatt **106**. 103. 10/1. Meteorolog. Zentralstation München.) PFLÜCKE.

D. Organische Chemie.

E. Tassilly, *Die Faktoren der Diazotierung* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 489; C. **1914**. I. 1262). Der Diazotierungsprozeß des *Anilins* wird durch Verdopplung der Acidität nicht beeinflußt. Die Diazotierung der *Sulfanilsäure* wird durch wachsende Konzz. beschleunigt; wendet man mehr bezw. weniger als 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Sulfanilsäure an, so wird die Rk. beschleunigt bezw. verlangsamt. Mit Hilfe der spektrophotometrischen Methode ließ sich ferner ermitteln, daß *Diazobenzolchlorid* bei 0° nach 43 Stdn. noch völlig unzersetzt ist. Die *Diazoverb. des o-Toluidins* ist nach 24 Stdn. bei 0° noch unverändert, jedoch nach 48 Stdn. bei 10° bereits beträchtlich zersetzt. Die *Diazoverb. des p-Toluidins* ist nach 96 Stdn. bei 15° praktisch unverändert. Die *Diazoverb. des m-Xylidins* ist nach 22 Stdn. bei 10° bereits merklich zersetzt. Die *Verbb. des o- und p-Anisidins* sind selbst bei 60° noch relativ beständig. Die *Diazoverb. des p-Nitranilins* verträgt 2-stdg. Erhitzen auf 60°, zers. sich aber bei 80°, während die *o- und m-Verb.* schon bei 60° nach 2 Stdn. sich zu zers. beginnen. Die *Diazoverb. des Tolidins* bleibt 20 Stdn. bei 18° unverändert, verträgt aber kein Erhitzen. Die *Diazoverb. der Sulfanilsäure* ist nach 23 Stdn. bei 18° noch unverändert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 19—33. 5/1. 1920. [13/11. 1919].) RICHTER.

Burr Humiston, *Wirkung von Fluor auf organische Verbindungen.* Bei der Einw. von gasförmigem Fluor auf Holzkohle, die infolge der sich abscheidenden Aschebestandteile bald nachließ, konnte durch Abkühlung auf — 80° ein Gemisch von CF_4 vom Kp. — 15° und von C_2F_4 vom Kp. — 34° erhalten werden. Die Produkte, welche noch tiefer sieden, wurden nicht kondensiert. Bei der Einw. von F auf Selen konnte der größte Teil der entstehenden Selenfluoride bei — 80° nicht kondensiert werden. Bei der Einw. von reinem und von mit CO_2 verd. Fluor trat Verkohlung ein, während sich aus Fluor und Chloroform ein Gemisch von Phosgen, Chloroform und Kohlenstofffluoriden bildete. Läßt man Fluor durch „Nujol" hindurchperlen, so verbrennt es mit leuchtender Flamme, während sich Kohlenstoff abscheidet. Die Rk. zwischen Phosgen und F verläuft meistens explosionsartig. Dabei scheint sich die Verb. COF_2 zu bilden. Dieses Kohlenstoffoxyfluorid konnte durch Bestrahlen eines Gemisches von CO und F mit ultraviolettem Lichte nicht erhalten werden; auch bei höheren Tempp. trat keine Rk. ein. Bei der Einw. von F auf C_2Cl_4, das in CCl_4 gelöst war, wurde unter C-Abscheidung C_2Cl_6 gebildet, indem sich wohl folgende Vorgänge abspielen:

$$C_2Cl_4 + 4F = C_2F_4 + 2Cl_2;$$
$$C_2Cl_4 + Cl_2 = C_2Cl_6;\ C_2F_4 = CF_4 + C\,.$$

(Journ. Physical. Chem. **23**. 572—77. November 1919. Catalytisches Lab. d. Research Division.) J. MEYER.

A. Mailhe und **F. de Godon**, *Katalytische Darstellung von Äthern auf trockenem Wege* (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 565; C. **1920**. I. 364). Nach dem früher für die Darst. von Diäthyläther angegebenen Verf. konnten auch andere Äther dargestellt werden; die Rohprodd. wurden durch Behandlung mit W., 50%ig. H_2SO_4 und schließlich mit Na von beigemengtem A. befreit. — *Dipropyläther.* Aus 100 ccm Propylalkohol und 170 g wasserfreiem Alaun bei 185° in einer Ausbeute von 54% der Theorie; während bei 185° kein Propionaldehyd und nur sehr wenig Propylen gebildet wird, entwickelt sich bei 195° reichlich Propylen. — *Isopropyläther* wurde neben Propylen in einer Ausbeute von nur 10% bei 150—160° erhalten, da der Katalysator bei der niedrigen Temp. durch Aufnahme von W. rasch unwirksam wird. — *Diisobutyläther* konnte nicht in befriedigender Ausbeute gewonnen werden. — *Di-n-butyläther* wurde aus 20 ccm Butylalkohol in einer Menge von 4 ccm erhalten. — *Diisoamyläther* wurde bei 185° aus 70 ccm Isoamylalkohol und 45 g Alaun neben 24 ccm Amylen in einer Ausbeute von 28% der Theorie dargestellt. — *Methyläthyläther.* Aus gleichen Molen CH_3OH und A. bei 185° neben Dimethyl- und Diäthyläther. Kp. 10—15°; ll. in W. — *Methylpropyläther.* Aus 20 ccm CH_3OH und 40 ccm Propylalkohol bei 180—185° wurden 6 ccm neben viel Dimethyl- und Dipropyläther erhalten. — *Methylisobutyläther.* Aus 2 Mol. CH_3OH und 1 Mol. Isobutylalkohol bei 185—190° wurden nur Spuren Methylisobutyläther und Diisobutyläther neben viel Dimethyläther und Isobutylen erhalten. — *Methylisoamyläther.* Das aus 26 ccm CH_3OH und 44 ccm Isoamylalkohol bei 190° erhaltene Destillat bestand aus 17 ccm W., 11 ccm Amylen, 15 ccm unverändertem Alkohol, 14 ccm Methylisoamyläther, 3 ccm Diisoamyläther und Dimethyläther. — *Äthylpropyläther.* In 38,7%ig. Ausbeute aus äquimolekularen Mengen der Alkohole. — *Äthylisobutyläther.* 60 ccm eines äquimolekularen Gemisches der Alkohole gab bei 180° 12 ccm neben wenig Diäthyläther und Isobutylen. — *Äthylbutyläther.* Aus 40 ccm 95%ig. A. und 20 ccm Butanol wurden 3 ccm erhalten. — *Äthylisoamyläther.* 70 ccm eines äquimolekularen Gemisches lieferten 18 ccm neben 24 ccm Amylen + Ä. und 5 ccm Diisoamyläther. — *Propylisobutyläther.* Aus 67 ccm eines äquimolekularen Gemisches der Alkohole bei 180—185° in einer Ausbeute von 10 ccm. Angenehm ätherisch riechende Fl. Kp. 102—103°. — *Propylisoamyläther.* In guter Ausbeute bei 180—185° neben viel Dipropyl- und Diisoamyläther. — *Isobutylisoamyläther.* Ein äquimolekulares Gemisch der Alkohole lieferte 8 ccm Isobutylisoamyläther, 6 ccm Diisoamyläther, 3 ccm Amylen. — *Dimethyläther.* Ließe sich nach den obigen Erfahrungen sicher aus CH_3OH in guter Ausbeute erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 121 bis 126. 5/2. 1920. [3/5. 1916].) RICHTER.

W. L. Argo, **E. M. James** und **J. L. Donnelly**, *Tetrachlordinitroäthan.* Tetrachlordinitroäthan wirkt auf Mäuse sechsmal giftiger als Chlorpikrin ein. Seine tränenerregende Wrkg. auf Menschen ist achtmal größer als die des Chlorpikrins. Bei der Explosion in einer 3-Zoll-Granate zerfällt es, während es in Chlorpikrinlsg. beständiger zu sein scheint. Man gewinnt das Tetrachlordinitroäthan durch Erhitzen von scharf getrocknetem N_2O_4 mit Tetrachloräthylen im geschlossenen Rohre. Es erfolgt dann eine einfache Addition: $Cl_2C:CCl_2 + N_2O_4 = NO_2Cl_2C \cdot CCl_2NO_2$. Durch geringe Mengen von W. wird das Stickstofftetroxyd in HNO_3 und NO zersetzt, durch dessen Druck dann Explosionen erfolgen können. Daher muß das N_2O_4 mit P_2O_5 getrocknet werden. Um einen App. für die Darst. größerer Mengen des Tetrachlordinitroäthans bauen zu können, wurde die Angreifbarkeit verschiedener Stoffe durch das C_2Cl_4-N_2O_4-Gemisch untersucht. Bakelit, Nichrom, Kupfer, CuO, Eisenoxyd, wurden angegriffen, während eine Stahlsorte sich als recht widerstands-

fähig erwies. In einem Autoklaven aus derartigem Stahl wurde eine Ausbeute von 50% erzielt. In einem Autoklaven mit Porzellaneinsatz wurden 65% Ausbeute erhalten. Auch Phosphorbronze scheint geeignet zu sein. Durch Zusatz von Katalysatoren wie Holzkohle, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ wird die Rk.-Temp. nur wenig herabgedrückt. Um einen ruhigen Verlauf der Rk. zu bewirken, darf die Temp. nicht über 80° steigen, während die Reaktionsdauer 3—6 Stunden und der Druck 10—12 Atmosphären beträgt. Ein Überschuß von fl. N_2O_4 ist notwendig. In 30 ccm N_2O_4, das über P_2O_5 destilliert worden war, lösten sich bei 15,7 g $C_2Cl_4(NO_2)_2$. Die Löslichkeit im Superpalit und in Chlorpikrin scheint von derselben Größenordnung zu sein. (Journ. Physical. Chem. **23**. 578—85. November 1919. Catalytic Laboratory des Bureau of Mines und des War Department.) J. Meyer.

Eglantine Peytral, *Über die Art der pyrogenen Zersetzung von Äthanal, Metaldehyd und Äthanol bei hoher Temperatur.* Verss. mit Acetaldehyd, die in gleicher Weise wie früher mit Methylalkohol (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **165**. 703; C. **1918**. I. 819) ausgeführt wurden, ergaben, daß dieser bei hoher Temp. primär fast ausschließlich in CO und CH_4, in geringem Betrage auch in CO, C_2H_4 und H_2 zerfällt. Durch sekundäre Zers. von CH_4 und C_2H_4 entsteht etwas Acetylen, das sich seinerseits bei größerer Reaktionsdauer zu Bzl. und anderen Prodd. polymerisiert. Dieselben Prodd. liefert Metaldehyd, der sich bei hoher Temp. zu Acetaldehyd depolymerisiert. Äthylalkohol zerfällt primär zu etwa 70% in Acetaldehyd und H_2, zu etwa 30% in Äthylen und W.; sekundär entstehen die oben genannten Zerfallsprodd. des Acetaldehyds. Die Hauptrk. verläuft daher in allen beobachteten Fällen so, daß die ursprünglichen Atombindungsverhältnisse möglichst wenig geändert werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 34—39. 5/1. 1920. [2/11. 1919].) Richter.

George Joseph Burrows, *Der Betrag der Hydrolyse von Essigsäuremethylester durch Salzsäure in Wasser-Acetonmischungen.* Im Anschluß an die frühere Unters. über die Inversion des Rohrzuckers (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1260; C. **1914**. II. 468) hat Vf. jetzt die Hydrolyse des Essigsäuremethylesters durch Salzsäure in Wasser-Acetongemischen untersucht. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabellen und einer Kurve wiedergegeben. Der Betrag der Hydrolyse wurde für $^1/_2$- und $^1/_{10}$-n. Salzsäure in verschiedenen Wasser-Acetongemischen bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden sowohl für monomolekulare u. bimolekulare Gleichungen berechnet und die umgekehrten Rkk. in beiden Fällen in Betracht gezogen. Wenn man annimmt, daß die gesamte Wasserkonz. die aktive M. repräsentiert, wächst der Betrag der Hydrolyse in dem Maße, wie das W. in den Mischungen abnimmt. Die Ergebnisse nähern sich dem Ausdruck $K_1 = K_m + K_H$, wenn K_m/K_H annähernd zu 20 genommen wird. (K_1 = Betrag der Hydrolyse, K_m = Wirksamkeit des undissoziierten Salzsäuremoleküls, K_H = Wirksamkeit des Wasserstoffions). Die Veränderung von K_1 mit der Wasserkonz. zeigt die antikatalytische Funktion des W., und wenn die Werte für K_1 für diese Wrkg. korrigiert werden, variieren die erhaltenen Zahlen ähnlich denen, die durch Anwendung der gewöhnlichen monomolekularen Gleichung erhalten werden, und gehen durch einen Minimalwert für eine bestimmte Mischung. Dies Minimum hat offenbar eine bestimmte Bedeutung u. repräsentiert einen verzögernden Einfluß solcher Mischungen auf katalytische Rkk. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1230—39. Nov. [23/8.] 1919. Sydney, Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

Harry Hepworth, *Die Einwirkung der Grignardschen Reagenzien auf die Ester gewisser Dicarbonsäuren.* Die Einw. der Grignardschen Verbb. auf die Ester einfacher gesättigter Dicarbonsäuren ist bisher mit wenigen Ausnahmen unter Bedingungen untersucht worden, unter denen beide Carboxalkylgruppen in Rk.

treten. Vf. hat daher untersucht, ob und unter welchen Bedingungen die Rk. auf eine von zwei Carboxalkylgruppen beschränkt werden kann. Geprüft wurde die Einw. von 2,5 Äquivalenten Magnesium und Halogenalkyl auf 1 Äquivalent Oxalester, Malonester, Äthylmalonester, Dimethylmalonester und Bernsteinsäureester. Mit Ausnahme des Malonesters, der (wie der Acetessigester) ausschließlich in der Enolform zu reagieren scheint, konnte die Einw. der GRIGNARDschen Verb. fast vollständig auf eine Carboxalkylgruppe beschränkt werden, wenn man die Mischung von Halogenalkyl und Ester unter guter Kühlung und Schütteln in das Gemisch von Magnesiumpulver und trockenem Ä. tropfen ließ. Vf. hält die von anderen Autoren auf Grund ähnlicher Verss. gemachten Rückschlüsse auf die sterische Konfiguration zweibasischer Säuren für nicht genügend begründet.

Experimentelles. *α-Hydroxy-α-äthylbuttersäureäthylester.* Aus Oxalsäureäthylester, Äthylbromid und Magnesium in Ä. Fl. Kp. 175—177° (korr.) — *α-Hydroxy-α-äthylbuttersäure.* Aus dem Äthylester durch Verseifung. Nadeln aus PAe. F. 79,5°. — *α-Hydroxyisobuttersäureäthylester.* Aus Oxalsäureäthylester, Methyljodid und Magnesium in Ä. Öl. Kp. 150—151°. — *α-Hydroxyisobuttersäure.* Aus dem Äthylester durch Verseifung. F. 78°. — *γ-Äthyl-n-hexolacton.* Aus Bernsteinsäurediäthylester, Äthylbromid und Magnesium in Ä. Öl. Kp. 229—231°. — *Isohexolacton.* Aus Bernsteinsäurediäthylester, Methyljodid und Magnesium in Ä. Öl. Kp. 200—202°. — *β-Hydroxy-α-äthylisovaleriansäureäthylester.* Entsteht wahrscheinlich aus Äthylmalonsäureäthylester, Methyljodid und Magnesium in Ä. Öl. Kp. 220 bis 240°. — *β Hydroxy-α-äthylisovaleriansäure.* Aus dem Ester durch Verseifung. Krystalle aus PAe. mit etwas Aceton. F. 72°. — *β-Hydroxy-ααβ-trimethylbuttersäureäthylester.* Entsteht wahrscheinlich analog aus Dimethylmalonsäureäthylester. Öl. Kp. 220—250°. — *β-Hydroxy-ααβ-trimethylbuttersäure.* Aus dem Ester durch Verseifung. Krystalle durch Sublimation. F. 151—152°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1203—10. Oktober. [8/9.] 1919. Ardeer, The Research Laboratories.) POSNER.

Philip Wilfred Robertson, *Die Schmelzpunkte der substituierten Amide normaler Fettsäuren.* Bekanntlich zeigen die FF. der n. Fettsäuren eine Abweichung von anderen homologen Reihen, indem sie nicht kontinuierlich ansteigen, sondern zu einem Minimum abfallen und dann steigen, und indem die ungeradzahligen und die geradzahligen Glieder zwei getrennte Kurven zeigen. Vor einigen Jahren (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1033; C. **1908**. II. 503) hat Vf. gezeigt, daß die Amide, Anilide u. p-Toluidide eine noch größere Unregelmäßigkeit aufweisen. Vf. hat jetzt neue Reihen von Säurederivaten in dieser Hinsicht untersucht und zu diesem Zwecke sämtliche FF. in diesen Reihen neu bestimmt und die Ergebnisse in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Die allgemeinen Ergebnisse sind die folgenden. Wenn der anfängliche Abfall des F. auf größere Assoziation bei den Anfangsgliedern zurückzuführen wäre, müßte er z. B. bei den Tribromaniliden, in denen die Di-ortho-Gruppierung molekulare Assoziation verhindern würde, viel geringer sein. Der abfängliche Abfall ist daher auf andere Gründe zurückzuführen. Keinesfalls hängt er mit dem Gewicht des substituierenden Radikals zusammen. Von einem gewissen Punkt ab (in den meisten untersuchten Reihen etwa vom vierzehnten Glied an) neigen die Kurven zu parallelem Verlauf, indem sie etwas weniger schnell ansteigen, als das Gewicht der substituierenden Gruppe zunimmt. Die Ursachen des anfänglichen Abfalles und der Abweichungen im ersten Teil der Kurven scheint also hier ausgeschaltet, so daß wahrscheinlich nur noch das Mol.-Gew. von Einfluß ist. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Schmelztemp. eine Funktion der spezifischen Wärme, des Mol.-Vol. und der Vibrationsfrequenz des Mol. ist. Bei den höheren Gliedern wird die D. und die spezifische Wärme der aufeinanderfolgenden Glieder annähernd konstant, und die Vibrationsfrequenz ist wahrscheinlich eine einfache Funktion des Mol.-Gew., so daß der F. nur noch von

der Größe des Mol.-Gew. abhängt. In der Tat führt die empirische Gleichung: $T_s = K \cdot M^{1/6}$ mit zwei bemerkenswerten Ausnahmen zu einer guten Übereinstimmung nicht nur für die höheren Glieder der substituierten Amide, sondern auch für andere Verbb., wenn man mit T_s den F. in absoluten Temperaturgraden und mit M das Mol.-Gew. bezeichnet.

Experimentelles. Die folgenden substituierten Amide der n. Fettsäuren wurden neu dargestellt, indem die Säure mit Thionylchlorid auf 100—120° erhitzt u. dann nach Zusatz der Aminbase etwas höher weiter erhitzt wurde. Die Prodd. wurden aus A. bis zu konstantem F. und dann noch aus PAe. oder PAe. + Bzl. umkrystallisiert:

	Amide		*Anilide*		*Toluidide*			*β-Naphthylamide*	
	Formel	F. °	Formel	F. °	Formel	*p*- F. °	*o*- F. °	Formel	F. °
Propionsäure									
n-Buttersäure			$C_{10}H_{13}ON$	96	$C_{11}H_{15}ON$	75	79	$C_{14}H_{15}ON$	125
n-Valeriansäure	$C_5H_{11}ON$	106	$C_{11}H_{15}ON$	63	$C_{12}H_{17}ON$	74		$C_{15}H_{17}ON$	112
n-Hexansäure	$C_6H_{13}ON$	101	$C_{12}H_{17}ON$	92	$C_{13}H_{19}ON$	73	71	$C_{16}H_{19}ON$	107
n-Heptansäure	$C_7H_{15}ON$	96	$C_{13}H_{19}ON$	65	$C_{14}H_{21}ON$	81	68	$C_{17}H_{21}ON$	101
n-Octansäure	$C_8H_{17}ON$	105	$C_{14}H_{21}ON$	55	$C_{15}H_{23}ON$	70	69	$C_{18}H_{23}ON$	103
n-Nonansäure	$C_9H_{19}ON$	99	$C_{15}H_{23}ON$	57	$C_{16}H_{25}ON$	84	73	$C_{19}H_{25}ON$	103
n-Decansäure	$C_{10}H_{21}ON$	99	$C_{16}H_{25}ON$	70	$C_{17}H_{27}ON$	78	76	$C_{20}H_{27}ON$	104
n-Undecansäure	$C_{11}H_{23}ON$	99	$C_{17}H_{27}ON$	71	$C_{18}H_{29}ON$	80	78		
Laurinsäure	$C_{12}H_{25}ON$	100	$C_{18}H_{29}ON$	78	$C_{19}H_{31}ON$	87	83	$C_{22}H_{31}ON$	106
n-Tridecansäure	$C_{13}H_{27}ON$	100	$C_{19}H_{31}ON$	80	$C_{20}H_{33}ON$	88	85	$C_{23}H_{33}ON$	107
Myristinsäure	$C_{14}H_{29}ON$	103			$C_{21}H_{35}ON$	93	88	$C_{24}H_{35}ON$	108
Palmitinsäure	$C_{16}H_{33}ON$	106			$C_{23}H_{39}ON$	98			
Stearinsäure	$C_{18}H_{37}ON$	109			$C_{25}H_{43}ON$	102	97	$C_{28}H_{43}ON$	112

	p-Bromanilide		*o-Brom-p-toluidide*		*α-Brom-β-naphthylamide*		*2,4,6-Tribromanilide*	
	Formel	F. °	Formel	F. °	Formel	F. °	Formel	F. °
Propionsäure			$C_{10}H_{12}ONBr$	111	$C_{13}H_{12}ONBr$	139		
n-Buttersäure	$C_{10}H_{12}ONBr$	115	$C_{11}H_{14}ONBr$	90	$C_{14}H_{14}ONBr$	139	$C_{10}H_{10}ONBr_3$	179
n-Valeriansäure	$C_{11}H_{14}ONBr$	108	$C_{12}H_{16}ONBr$	100	$C_{15}H_{16}ONBr$	136		
n-Hexansäure	$C_{12}H_{16}ONBr$	105	$C_{13}H_{18}ONBr$	84	$C_{16}H_{18}ONBr$	120	$C_{12}H_{14}ONBr_3$	136
n-Heptansäure	$C_{13}H_{18}ONBr$	98	$C_{14}H_{20}ONBr$	90	$C_{17}H_{20}ONBr$	111	$C_{13}H_{16}ONBr_3$	134
n-Octansäure	$C_{14}H_{20}ONBr$	103	$C_{15}H_{22}ONBr$	78	$C_{18}H_{22}ONBr$	104	$C_{14}H_{18}ONBr_3$	131
n-Nonansäure	$C_{15}H_{22}ONBr$	100	$C_{16}H_{24}ONBr$	86	$C_{19}H_{24}ONBr$	103	$C_{15}H_{20}ONBr_3$	131
n-Decansäure	$C_{16}H_{24}ONBr$	102	$C_{17}H_{26}ONBr$	82	$C_{20}H_{26}ONBr$	102	$C_{16}H_{22}ONBr_3$	129
n-Undecansäure	$C_{17}H_{26}ONBr$	102	$C_{18}H_{28}ONBr$	91			$C_{17}H_{24}ONBr_3$	129
Laurinsäure	$C_{18}H_{28}ONBr$	104	$C_{19}H_{30}ONBr$	85	$C_{22}H_{30}ONBr$	99	$C_{18}H_{26}ONBr_3$	126
n-Tridecansäure			$C_{20}H_{32}ONBr$	95				
Myristinsäure	$C_{20}H_{32}ONBr$	107	$C_{21}H_{34}ONBr$	89	$C_{24}H_{34}ONBr$	100	$C_{20}H_{30}ONBr_3$	124
Palmitinsäure	$C_{22}H_{36}ONBr$	110					$C_{22}H_{34}ONBr_3$	124
Stearinsäure	$C_{24}H_{40}ONBr$	114	$C_{25}H_{42}ONBr$	97	$C_{26}H_{42}ONBr$	106	$C_{24}H_{38}ONBr_3$	126

(Journ. Chem. Soc. London **115**. 1210—23. Oktober [11/9.] 1919. South Kensington. Imper. College of Science and Technology.) POSNER.

F. C. Gaisser, *Katalytische Wirkung von Eisenoxyd auf Rohrzucker.* Die von THOMAE (vgl. Chem.-Ztg. **43**. 747; C. **1920**. I. 30) auf die katalytische Wrkg. von Eisenoxyd zurückgeführte Entflammung von *Rohrzucker* beruht nach Ansicht des Vfs. auf der *hygroskopischen Wrkg. der frischen Asche*, die das Krystall- und Konstitutionswasser des schmelzenden Zuckers entfernt. Der gleiche Erfolg läßt sich mit $CaCl_2$, geglühtem K_2CO_3, Na_2CO_3, P_2O_5 usw. erzielen; nur mit konz. H_2SO_4

erhielt der Vf. ein negatives Resultat. (Chem.-Ztg. **44**. 104. 3/2. 1920. [Nov. 1919.] Aken a. E.) JUNG.

O. Nolte, *Katalytische Wirkung von Eisenoxyd auf Rohrzucker.* (Vgl. GAISSER, Chem.-Ztg. **44**. 104; vorst. Ref.) Auch andere Stoffe der Zigarrenasche, z. B. K_2CO_3, wirken ebenso wie Eisenrost. (Chem.-Ztg. **44**. 104. 3/2. 1920. [Dez. 1919.] Braunschweig.) JUNG.

A. Mailhe, *Katalytische Hydrierung und Zersetzung von Schiffschen Basen.* Bei der Reduktion der SCHIFFschen Basen mit Natriumamalgam oder Natrium u. a. entstehen in guter Ausbeute *sekundäre Amine.* Vf. versuchte, diese Rk. auf katalytischem Wege durchzuführen. Leitet man *Benzylidenäthylamin* im H-Strom über fein verteiltes Nickel von 200—210°, so entstehen neben viel sekundärem Amin durch Spaltung an dem Ort der Doppelbindung und Reduktion der Spaltprodd. *Toluol* u. *Äthylamin.* Dieses liefert durch weitere Zers. *Ammoniak* und *Di-* und *Trimethylamin*:

$$C_6H_5CH{=}NC_2H_5 + H_2 = C_6H_5CH_2NHC_2H_5;$$
$$C_6H_5CH{=}NC_2H_5 + 2H_2 = C_6H_5CH_3 + C_2H_5NH_2;$$
$$2C_2H_5NH_2 = NH_3 + (C_2H_5)_2NH;$$
$$3C_2H_5NH_2 = 2NH_3 + (C_2H_5)_3N.$$

Leitet man Benzylidenäthylamin allein über auf 420° erhitztes Nickel, so entsteht neben wenig NH_3 ein dauernder Strom von H_2, und es bilden sich als Prodd. der Rk.: 1. durch Spaltung und Reduktion *Toluol* und *Äthylamin.* Aus diesen bilden sich weiter *Benzol*, *C* und H_2 einerseits und *Äthylcyanid* andererseits. — 2. Durch eine zweite Art der Spaltung entsteht unerwartet *Benzonitril:*

$$C_6H_5CH{=}NC_2H_5 = C_6H_5CN + C_2H_6.$$

3. An dritter Stelle entsteht das normale *sekundäre Amin.* — In gleicher Weise wurden folgende Basen der Zers. durch erhitztes Nickel bei 220—230° und bei 420 bis 430° mit dem gleichen Erfolge unterworfen: *Benzyliden-o-toluidin; Benzylidenanilin; Isoamylenanilin; Isoamylen-o-toluidin.* Von den beiden Rkk. der Spaltung der SCHIFFschen Basen ist diejenige der Spaltung an der doppelten Bindung die wesentlichere; dagegen ist die B. der Nitrile sicherlich sehr unerwartet. (Caoutchouc et Guttapercha **17**. 10185—88. 15/2.) FONROBERT.

A. Guyot, *Neues Verfahren der Sulfonierung der Benzolkohlenwasserstoffe.* Läßt man Benzoldämpfe durch auf 100° erhitzte H_2SO_4 geringer Konz. (Kammersäure z. B.) hindurchgehen, so findet dabei keine Einw. auf das Bzl. statt, wohl aber nehmen die Benzoldämpfe W. mit fort. Die Säure wird also konzentrierter. Schließlich wird die Konzentrierung so weit vorgeschritten sein, daß die Sulfonierung der Benzoldämpfe einsetzen kann. Diese wird dann, da das bei der Rk. entstehende W. durch die entweichenden Benzoldämpfe fortgenommen wird, fortschreiten, bis die ganze Säure verbraucht, und der Inhalt des Reaktionsgefäßes reine *Benzolsulfosäure* geworden ist, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wird an Stelle von Kammersäure eine stärkere Säure (66° Bé.) genommen, so beginnt die Sulfonierung sofort. Die Konz. der Säure fällt aber schnell, da die Benzoldämpfe der starken Säure das W. nicht entziehen können; erst wenn die Konz. der Säure auf 64°/₀ SO_3 gesunken ist, erfolgt die Rk. regelmäßig wie vorher, und das Reaktionswasser wird in dem Maße, wie es entsteht, von den Benzoldämpfen mit fortgenommen. Das einzige Nebenprod., dessen B. Vf. nicht ganz vermeiden konnte, ist das *Diphenylsulfon*, $C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5$; es entsteht nicht bei der unmittelbaren Einw. der Säure auf Bzl., sondern bei der Einw. von Bzl. auf Benzolsulfosäure. Seiner B. kann vollständig vorgebeugt werden durch Verwendung von Säure geringer Konz., und indem man die Rk. nicht bis zum Ende gehen läßt, sondern noch einige Hundertstel H_2SO_4 übrig läßt, und indem man jede Überhitzung des Reaktionsgefäßes vermeidet. Zur Sulfonierung läßt sich auch $NaHSO_4$ in Lsg.

von verd. H_2SO_4 verwenden, indes geht die Rk. nur sehr langsam vor sich und wird schwerlich industriell verwertet werden können. An Stelle von Bzl. lassen sich fast ohne Abänderung auch andere flüchtige Bzl.-KW-stoffe sulfonieren, wie Toluol, Xylol u. a. Auch Chlorbenzol ist in gleicher Weise im Laboratorium sulfoniert worden. Die Menge des mit den Benzoldämpfen fortgerissenen Wassers ist bei einer bestimmten Temp. während des größten Teiles der Dauer des Vorganges gleichbleibend; sie vermindert sich erst gegen das Ende des Vers. Weiterhin erörtert Vf. die industrielle Verwertung dieses Verfs., und an Hand mehrerer Abbildungen die dazu für unterbrochenen und für dauernden Betrieb verwendeten Apparate u. deren Handhabung. (Chimie et Industrie **2**. 879—91. Aug. 1919.) RÜHLE.

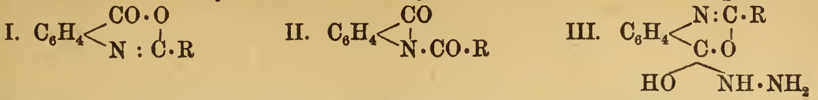
A. Guyot, *Neuer Vorgang der Sulfonierung der Benzolkohlenwasserstoffe.* Richtigstellung eines Irrtums, betr. die Nichtigkeitserklärung des englischen Patentes Nr. 103204; diese ist nicht erfolgt, wie Vf. (Chimie et Industrie **2**. 879; vgl. vorst. Ref.) angegeben hatte. (Chimie et Industrie **2**. 1167. Okt. 1919.) RÜHLE.

Marqueyrol und **Scohy**, *Über die Darstellung von 1,2,3-Dinitrophenetol und 1,2,4,6-Trinitrophenetol.* (Vgl. MARQUEYROL und LORIETTE, Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 375; C. **1919**. III. 993) 1,2,4-Dinitrophenetol. In einem zylindrischen Gefäß, das mit Rückflußkühler und einem Plattenrührer von möglichst großem Durchmesser versehen ist, versetzt man eine Aufschlämmung von 202,5 g 1,2,4-Chlordinitrobenzol (E: 47°) in 250 ccm 95%ig. A. unter Rühren und Wasserkühlung allmählich mit 110 ccm NaOH von 36° Bé. und sorgt dafür, daß die Temp. in den ersten 20 Min. 35°, nach weiteren 10 Min. 40° und am Ende von 40 Min. 50—55° beträgt. Man läßt unter Rühren und Kühlen Zimmertemp. erreichen. Ausbeute 92—93% der Theorie. — 1,2,4,6-Trinitrophenetol. Man läßt zu einem Gemisch von 53 g 1,2,4-Dinitrophenetol und 172 g 96%ig. H_2SO_4 unter Rühren mit einem Rührer mit möglichst großem Durchmesser innerhalb 30 Min. bei 30—40° 40,75 g 62%ig. HNO_3 zutropfen und gießt nach dem Erkalten in 1,5 l k. W. Ausbeute 96% der Theorie. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 105—7. 20/1. 1920. [28/12. 1917.] Paris.) RICHTER.

Karl W. Rosenmund und **H. Dornsaft**, *Über die Muttersubstanz des Adrenalins. Erwiderung auf die Bemerkungen von F. Knoop zu der gleichnamigen Arbeit.* Wenn KNOOP den *normalen* Abbau der Aminosäuren im Tierkörper, wie er sich auf Grund von Forschungsergebnissen darstellt, seiner Kritik (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2266; C. **1920**. I. 422) als alleinigen Ausgangspunkt zugrunde legt, so berücksichtigt er nicht, daß es sich hierbei nur um Hauptreaktionen handelt. Die außerordentlich geringen Mengen Adrenalin, die in den Nebennieren gefunden werden, lassen es aber als wahrscheinlich erscheinen, daß es nicht die Hauptrkk. des Aminosäureabbaus sind, die zu seiner B. führen, sondern daß nur Rkk. untergeordneter Art an seinem Aufbau beteiligt sind. Die Reaktionsfolge des Aminosäureabbaus, welche Vff. hypothetisch für den Tierorganismus annehmen, ist der Biochemie der Mikroorganismen entnommen und durch die Forschung sicher gestellt, daher keineswegs aus der Luft gegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 317 bis 318. 14/2. 1920. [18/12. 1919.].) WEGE.

G. Schroeter, *Über die Konstitution der Acylanthranilsäureanhydride.* Obwohl SCHROETER u. EISLEB (LIEBIGS Ann. **367**. 124; C. **1909**. II. 698) aus theoretischen Gründen die Struktur (I.) der Acylanthranilsäureanhydride erschlossen haben, halten HELLER und LAUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2295; C. **1920**. I. 255) an der von HELLER früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1183; C. **1915**. II. 400) angenommenen Formulierung (II.) fest. Es geht nicht an, als Stütze für die HELLERsche Auffassung die B. von Hydrazinadditionsprodd. zu gebrauchen; vielmehr dient diese Rk. gerade zur Bestätigung des lactonartigen Formel (I.). Daß Lactone mit Hydrazin gut krystallisierende Additionsverbb. geben können, zeigten BLAISE

und Luttringer (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 790; C. **1905**. I. 1221) und unter Schroeters Leitung Buchholz (Inaug.-Dissert., Bonn 1911). Die Hydrazinadditionsverbb. der Acylanthranilsäureanhydride sind demnach analog zu formu-



lieren (III.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 230—32. 14/2. 1920. [30/12. 1919.] Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule Berlin.) Ilberg.

Eric Walker und **Thomas Campbell James**, *Molekularrefraktion von Zimtsäurederivaten.* Die Vff. haben an einer Reihe von Zimtsäurederivaten gezeigt, wieweit die Mol.-Refr. durch konstitutive Einflüsse verändert wird. Das Ergebnis bestätigt Brühls Ergebnis, daß dem beständigeren Isomeren die höhere Mol.-Refr. zukommt, und zeigt außerdem, daß bei den α-substituierten Verbb. der Unterschied mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt. Bei den bromsubstituierten Säuren ergibt sich, daß die α-substituierte Säure ein höheres Refraktionsvermögen besitzt, als die β-substituierte.

Experimentelles. *α-Bromzimtsäure.* $[M]_C$ = 52,90. $[M]_D$ = 53,52 in A. — *α-Bromallozimtsäure.* $[M]_C$ = 52,34. $[M]_D$ = 53,06 in A. — *α-Chlorzimtsäure.* $[M]_C$ = 50,24. $[M]_D$ = 50,96 in A. — *α-Chlorallozimtsäure.* $[M]_C$ = 49,00. $[M]_D$ = 49,59 in A. — *β-Bromzimtsäure.* $[M]_C$ = 51,98. $[M]_D$ = 52,61 in A. — *β-Bromallozimtsäure.* $[M]_C$ = 51,53. $[M]_D$ = 52,10 in A. — *Dibromzimtsäure.* $[M]_C$ = 58,94. $[M]_D$ = 59,64 in A. — *α-Chlorzimtsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_2Cl$. $Kp._8$ 161 bis 162°. $D.^{25}{}_4$ 1,172. $[M]_C$ = 58,33. $[M]_D$ = 58,98. — *α-Chlorallozimtsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_2Cl$. $Kp._{10}$ 157—158°. $D.^{25}{}_4$ 1,157. $[M]_C$ = 57,61. $[M]_D$ = 58,19. — *α-Bromzimtsäureäthylester.* D. 1,3885. $[M]_C$ = 60,85. $[M]_D$ = 61,51. — *α-Bromallozimtsäureäthylester.* D. 1,3713. $[M]_C$ = 60,54. $[M]_D$ = 61,14. — *α-Chlorzimtsäureallylester*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$. $Kp._{11}$ 162—163°. $D.^{25}{}_4$ 1,170. $[M]_C$ = 62,13. $[M]_D$ = 62,82. — *α-Chlorallozimtsäureallylester*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$. $Kp._{28}$ 171°. $D.^{25}$ 1,146. $[M]_D$ = 60,52. $[M]_D$ = 61,08. Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich, daß die Kpp. u. DD. der Allo-Ester immer etwas niedriger sind, als die der Trans-Form. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1243—47. November [15/8.] 1919. Aberystwyth. The Edward Davies Chem. Lab.) Posner.

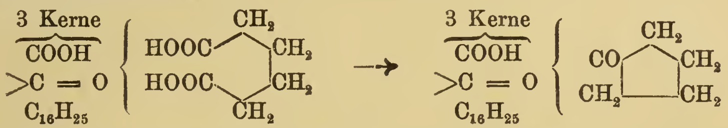
Pierre Hébert, *Beitrag zur Kenntnis der Synthese von Aldehyden und Oxysäuren mit Hilfe von sekundären α-Trichloralkoholen [$R\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$].* Die Alkohole $R\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ können aus wasserfreiem Chloral und Organomagnesiumverbb. oder nach Dinesmann (Thèse de Doctorat, Paris 1909) aus aromatischen KW-stoffen und Chloral in Ggw. von $AlCl_3$ gewonnen werden. Durch Einw. von sehr verd. KOH oder NaOH, sowie von CaO, $Ba(OH)_2$, MgO oder Na_2CO_3 auf diese Verbb. erhält man Aldehyde $R\cdot CHO$, die man in der aliphatischen Reihe in Bisulfit auffängt, in der aromatischen Reihe mit Wasserdampf abtreibt; im Rückstand verbleiben α-Oxysäuren $R\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, die durch wiederholtes Umlösen aus einem Gemisch von viel Ä. mit wenig A. oder in der aromatischen Reihe durch Dest. im Vakuum rein erhalten werden. Durch Dest. unter gewöhnlichem Druck oder Kochen mit PbO_2 in einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Eg. und 25%ig. Phosphorsäure können diese ebenfalls in Aldehyde $R\cdot CHO$ verwandelt werden. Diese Methode erwies sich als allgemein anwendbar bei Fettkörpern, Cyclanen, aromatischen Verbb., Naphthalinverbb. und fettaromatischen Verbb. Die Ausbeuten sind am besten für Verbb., die die Gruppe $CHOH\cdot CCl_3$ direkt mit dem Benzolring verknüpft enthalten. Die allgemeinen Eigenschaften der fettaromatischen Trichloralkohole weichen kaum von denen der aliphatischen ab. Die Verbb. der Cyclanreihe verhalten sich der Regel entsprechend wie die Fettkörper. An schon be-

kannten Verbb. wurden so gewonnen: aus *α,α,α-Trichlorisopropylalkohol* 32% *Acetaldehyd* und 28% *Milchsäure*, aus *Trichlormethyläthylcarbinol* 29% *Propionaldehyd* und 21% *α-Oxybuttersäure*, aus *Trichlormethyl-p-tolylcarbinol* 57% *p-Toluylaldehyd* und 28% *p-Tolylglykolsäure*, aus *Trichlormethyl-(3,4-dimethylphenyl)-carbinol* 55% *3,4-Dimethylbenzaldehyd*, aus *Trichlormethylanisylcarbinol* 50% *Anisaldehyd* und 28% *p-Methoxyphenylglykolsäure*, aus *Trichlormethyl-p-dimethylaminophenylcarbinol* 26% *p-Dimethylaminobenzaldehyd* und 10% *p-Dimethylaminophenylglykolsäure*, aus *Trichlormethyl-α-naphthylcarbinol* *α-Naphthylglykolsäure* und durch Kochen der letzteren mit PbO_2 und Essigsäure-Phosphorsäuremischung *α-Naphthaldehyd*. Neu sind folgende Beobachtungen. *Trichlormethylcyclohexylcarbinol* wird neben Trichloräthylalkohol und *Dicyclohexyl* aus Cyclohexylmagnesiumbromid erhalten und liefert auf 1 Mol.-Gew. Bromcyclohexan 6 g *Hexahydrobenzaldehyd* und 4 g *Hexahydrophenylglykolsäure*. — *Trichlormethylphenylcarbinol* blieb bei einem Vers., es durch Kochen mit Bleiacetat in essigsaurer Lsg. quantitativ in Phenylglykolsäure überzuführen, unverändert. Durch Einw. von Na-Äthylat und viel A. in der Kälte entsteht unter intermediärer B. von Phenyläthoxyessigester 33% *Phenyläthoxyessigsäure*, die man sich aus primär gebildetem *Phenylorthoglykolsäuretriäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OC_2H_5)_3$, durch Abspaltung von A. und Umlagerung des Anhydrids entstanden denken kann. — *3,4-Dimethylphenylglykolsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zu 26% aus *Trichlormethyl-(3,4-dimethylphenyl)-carbinol*. F. 115—116°. L. in sd. W. u. sd. A., ll. in sd. Bzl. Liefert beim Erhitzen 3,4-Dimethylbenzaldehyd. — *Trichlormethyl-p-bromphenylcarbinol*, $C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. In 29%ig. Ausbeute aus der Organomagnesiumverb. Gelbliches Öl. $Kp_{.18}$ 183—187°. L. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe. Acetat. Prismen aus A. F. 145—147°. Das Carbinol liefert 50% *p-Brombenzaldehyd* und 30% *p-Bromphenylglykolsäure*. — *α-Naphthylglykolsäureäthylester*. Krystalle. F. 68—69°. — *Trichlormethylbenzylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. In 32%ig. Ausbeute aus Benzylmagnesiumbromid und Chloral. Grünliches Öl von angenehmem Geruch. $Kp_{.18}$ 158—160°; leicht flüchtig mit Wasserdampf. L. in A., Ä., Bzl. Acetat. Krystalle aus A. F. 110—111°. Als Spaltungsprodd. wurden aus dem Carbinol 44% *Phenylacetaldehyd* und 20% *β-Phenylmilchsäure* erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 45—55. 5/1. 1920. [21/11. 1919].) Richter.

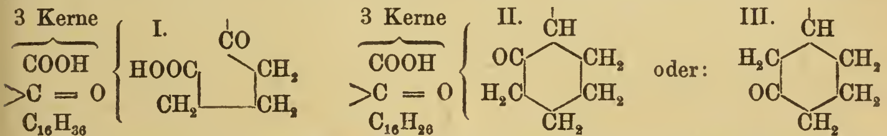
P. Karrer und **E. Zeller**, *Einwirkung von Bromcyan auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter der Wirkung von Aluminiumchlorid*. (Vgl. Karrer, Helv. chim. Acta **2**. 89; C. **1919**. III. 260.) Im Gegensatz zu Scholl und Nörr (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1052; C. **1900**. I. 1094) erhielten Vff. bei Einw. von Bromcyan auf KW-stoffe bei Ggw. von $AlCl_3$ in nahezu quantitativer Ausbeute die zugehörigen Nitrile. Aus Bzl. und Bromcyan erhielten sie Benzonitril, aus Toluol p-Tolunitril und aus Anthracen und Bromcyan 9-Cyananthracen, das bei der Verseifung Anthracen-9-carbonsäure, bei der Oxydation Anthrachinon ergab. Läßt man Bromcyan längere Zeit verschlossen stehen u. benutzt es dann zum Umsatz mit dem KW-stoff, so bildet sich kein monomeres Nitril, sondern bei Bzl. eine krystallinische, noch nicht aufgeklärte Verb. — *Benzonitril*, erhalten durch Erwärmen von 25 g $AlCl_3$, 150 ccm Bzl. und 15 g frisch bereitetes Bromcyan. — *p-Tolunitril*, B. analog (neben Spuren von o-Tolunitril). — *Anthracen-9-nitril*, $C_{15}H_9N$, erhalten durch Erwärmen von 9,5 g Anthracen in 750 g CS_2 mit 14 g Bromcyan u. 40 g $AlCl_3$; Krystalle aus Lg.; F. 170—172°. Liefert beim Verseifen mit alkoh. KOH *Anthracen-9-carbonsäure*, bei Einw. von Chromsäure in Eg. *Anthrachinon*. (Helv. chim. Acta **2**. 482—86. 1/10. [3/7.] 1919. Zürich, Chem. Lab. der Univ.) Schönfeld.

Heinrich Wieland und **Albert Kulenkampff**, *Untersuchungen über die Gallensäuren. VI. Mitteilung. Beiträge zum Abbau der Desoxybiliansäure*. (V. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **106**. 190; C. **1919**. III. 718.) Die früher durch Oxy-

dation der *Desoxycholsäure*, $C_{24}H_{40}O_4$, einer Dioxycholansäure mit 2 sekundären Alkoholgruppen, dargestellte *Desoxybiliansäure*, $C_{24}H_{36}O_7$, kann in guter Ausbeute durch Oxydation mit rauchender HNO_3 erhalten werden. Ihrer leichten Zugänglichkeit wegen wurde sie von den Vff. zum Ausgangspunkt des sukzessiven Abbaues der Gallensäure gewählt. Durch Dest. im Hochvakuum, mit Hilfe der Dampfstrahlpumpe von VOLMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 804; C. **1919**. II. 884), läßt sich die Desoxybiliansäure — und gleichermaßen auch andere mehrbasische Säuren der Gruppe — quantitativ in ihr unter diesen Umständen flüchtiges Umwandlungsprod. neben CO_2 und W. zerlegen. Die Desoxybiliansäure verliert bei diesem Verf. je 1 Mol. CO_2 und W., verhält sich also wie eine Dicarbonsäure, welche die beiden Carboxyle in 1,6-, 1,7- u. 1,8-Stellung besitzt (Typus der Adipinsäure) u. die unter diesen Verhältnissen in ein um ein C-Atom ärmeres cyclisches System übergeht. Es bildet sich also eine Verb. $C_{23}H_{34}O_4$, eine einbasische Säure, die *Brenzdesoxybiliansäure*, in welcher die Zahl der Ketogruppen um eine neue vermehrt ist. Ihre B. aus Desoxybiliansäure wird durch folgende aufgelöste Formeln veranschaulicht:



Die Brenzdesoxybiliansäure läßt sich mit $KMnO_4$ glatt zu einer 2 Ketogruppen enthaltenden Säure, $C_{23}H_{34}O_6$, weiter oxydieren, wobei der neugebildete vierte Kern (Fünfring) aufgespalten wird. Für diese Säure wird die Formulierung I. angenommen und rückwirkend für die *Dehydrodesoxycholsäure* die Formulierung II. oder III. Bei der vorsichtigen Oxydation der Desoxycholsäure mit rauchender HNO_3 entsteht neben dem Hauptprod., der Desoxybiliansäure, ihr Isomeres in einer Ausbeute von etwa 10%. Bei der Dest. derselben im Hochvakuum entsteht eine Diketocarbonsäure, $C_{23}H_{34}O_4$, die *Brenzisodesoxybiliansäure.* Bei der Oxydation dieser ließ sich jedoch nicht eine mit der oben erwähnten Säure $C_{23}H_{34}O_6$ isomere Säure erhalten.



Versuchsteil. *Desoxybiliansäure.* 94 g 2-mal aus Eg. umkrystallisierte Desoxycholsäure = 81 g $C_{24}H_{40}O_4$ werden innerhalb 30 Min. in kleinen Anteilen in 350 ccm HNO_3 (D. 1,52) eingetragen, so daß die Temp. ungefähr bei 32° bleibt. Man läßt dann 15 Min. ohne Kühlung stehen und versetzt allmählich mit 650 ccm W., wobei schon in der Wärme die Desoxybiliansäure (74—80 g) auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man 5—7 g Isodesoxybiliansäure. Die Desoxybiliansäure krystallisiert aus der 25-fachen Menge h. Eg. in glänzenden Prismen, F. 293 bis 295°. $[\alpha]_D^{22}$ (1,2988%ig., alkoh. Lsg.) = +93,7°. Löslichkeit in Eg. in der Hitze 1 : 27, in der Kälte 1 : 100, swl. in k. W. Der *einfach saure Äthylester* mit alkoh. HCl dargestellt, schm. bei 127—128°. *Ba-Salz*, schöne Krystalle, entsteht beim Kochen der mit $BaCl_2$ + NH_3 versetzten ammoniakalischen Lsg. Um die durch Eindampfen der Mutterlauge noch erhältliche unreine Desoxybiliansäure von beigemengter Isodesoxybiliansäure zu befreien, verdampft man auf dem Wasserbad zur Trockne und kocht den Rückstand mit A. aus, welcher die Isodesoxybiliansäure leicht löst. Man isoliert die Isosäure aus der alkoh. Lsg. über das Ba-Salz. Zu diesem Zwecke verjagt man den A., kocht mit $Ba(OH)_2$-Lsg. bis zur alkal. Rk. auf Curcuma, saugt h. ab und zerlegt das mit h. W. gründlich ge-

waschene, durch Verunreinigungen gelb gefärbte Ba-Salz durch Umkochen mit Sodalsg. Aus der h. Sodalsg. krystallisiert beim Ansäuern die Isosäure, F. 247 bis 248°.

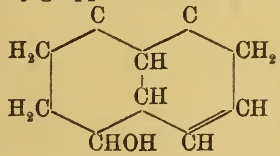
Brenzdesoxybiliansäure. 5 g Desoxybiliansäure werden in einem kleinen, mit niedrig angesetztem, wurstförmig erweitertem Ansatz versehenen Fraktionierkolben im Hochvakuum der VOLMERschen Pumpe im Metallbad zunächst auf 290—295° erhitzt, wobei CO_2 und W. abgespalten werden. Nach beendigter Abspaltung wird auf 300° erhitzt, wobei die Brenzdesoxybiliansäure destilliert, der geringe zurückbleibende Rückstand wird mit wenig Chlf. herausgelöst, und das im Kolben verbliebene Reaktionsprod. aus h. A. umkrystallisiert. Glänzende Blätter mit ca. 1 Mol. H_2O vom F. 197—198°. $[\alpha]_D^{22}$ (2,5388%ig., alkoh. Lsg.) = +178,3°, swl. in W., wl. in Ä., ll. in A. und Eg.

Methylester, F. 147°. *Ba-Salz*, breite, zugespitzte Säulen. — *Säure $C_{23}H_{34}O_8$.* 2 g Brenzdesoxybiliansäure, h. gel. mit 70 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, werden bei 20—25° tropfenweise mit 30 ccm k. gesättigter $KMnO_4$-Lsg. versetzt. Nach der Entfärbung werden weitere 5 ccm $KMnO_4$-Lsg. zugesetzt, die nach einer halben Stde. nicht verbraucht sind, worauf man die Lsg. mit etwas A. entfärbt, h. vom MnO_2 filtriert und mit HCl kongosauer macht. Es krystallisiert 1,8—2 g der neuen Säure aus. Gezackte, radial angeordnete Blättchen aus der $4^1/_2$-fachen Menge A. F. 216°, zers. sich bei 240°. $[\alpha]_D^{19}$ (2,1809%ig., alkoh. Lsg.) = +181,35°. — *Brenzisodesoxybiliansäure*, $C_{23}H_{34}O_4$. Darst. wie bei der Brenzoxybiliansäure. Glänzende Blättchen, leichter l. als diese. Krystallisiert aus 50%ig. Essigsäure oder A. F. 216—217°. Sublimiert oberhalb 150°. *Ba-Salz*, feine Nadeln in h. W. Die Oxydation mit $KMnO_4$ verläuft nicht so glatt wie bei der isomeren Säure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 295—305. 15/1. 1920. [26/11. 1919.] München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

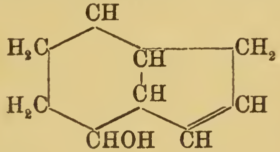
Heinrich Wieland, *Untersuchungen über die Gallensäuren.* (VII. Mittlg.) *Zur Kenntnis der Choloidansäure.* (VI. Mittlg. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 295; vorst. Ref.) Die als Oxydationsprodukt der Gallensäuren von verschiedenen Forschern isolierte Choloidansäure ist ausschließlich ein Oxydationsprodukt der Desoxycholsäure. Ihre angebliche Entstehung bei der Oxydation der Cholsäure ist einer Beimengung von Desoxycholsäure zuzuschreiben. Choloidansäure entsteht nicht bei der Oxydation der über den Äthylester gereinigten Cholsäure, auch nicht bei der Oxydation der Biliansäure. Hingegen entsteht sie in guter Ausbeute bei der Oxydation der Desoxybiliansäure. Die Desoxybiliansäure ist eine Zwischenstufe bei der Oxydation der Desoxycholsäure zur Choloidansäure. Die Reaktion Desoxybiliansäure ⟶ Choloidansäure verläuft ohne erhebliche B. von Nebenprodukten mit einer Gewichtsvermehrung von 8—9% und minimaler Entw. von CO_2. Die Formel von PREGL $C_{18}H_{28}O_8$ (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 163; C. **1910**. I. 1779), die einen Gewichtsverlust von 15% in sich schließt, ist daher unmöglich. Die Unterss. des schön krystallisierenden Esters führten zur Erkenntnis, daß in der Choloidansäure eine 5-basische Säure von der Formel $C_{24}H_{36}O_{10}$ vorliegt. Die Unstimmigkeit der Analysen der Choloidansäure erklärte sich durch deren schwere Verbrennlichkeit, die sich im O_2-Strom und mit $PbCrO_4$ beheben ließ. Die B. von Choloidansäure aus Desoxybiliansäure erklärte sich eindeutig dadurch, daß der in letzterer Säure noch vorhandene Ketofünfring in gleicher Weise zu einem Dicarbonsäuresystem aufgespalten worden ist, wie dies bei der Öffnung des ersten Ringes bei der Oxydation der Desoxycholsäure der Fall war.

Bei der Dest. der Choloidansäure im Hochvakuum gelangt man zur *Brenzcholoidansäure*, $C_{23}H_{32}O_6$, welche schon früher von PREGL als Säure $C_{15}H_{20}O_4$ beschrieben worden war. Die Brenzcholoidansäure geht aus der Choloidansäure durch Verlust von 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. H_2O hervor, bei welcher Veränderung

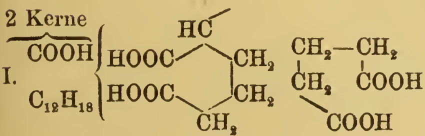
die 4 Carboxyle beteiligt sind, welche bei der Öffnung der beiden Ringe entstanden waren. Die ursprünglich in der Desoxycholsäure bereits vorhandene Carboxylgruppe ist bei der Umwandlung der Choloidansäure nicht beteiligt. Die Brenzcholoidansäure enthält 1 Carboxyl, eine Säureanhydridgruppe und 1 Carbonyl. Gegen Alkali titriert sie sich als eine dreibasische Säure $C_{23}H_{34}O_7$ unter Aufspaltung der Anhydridbindung. Die Tatsache, daß die beiden Paare von Carboxylgruppen bei der Hitzespaltung der Choloidansäure einerseits zu cyclischem Keton, andererseits zur Säureanhydridgruppe werden, führt zu der Annahme, daß der zweite geöffnete Ring des Gallensäuremoleküls ein Ketofünfring ist. Die aus ihm gebildete 1,5-Dicarbonsäure wird sich bei der Dest. anhydrisieren, während der cyclische Ketoring der nämliche ist, der nach den Ergebnissen der vorangehenden Abhandlung aus dem 1,6-Dicarbonsäuresystem der Desoxybiliansäure hervorgeht. Es ergeben sich daraus für *Choloidansäure* Formel I. und für *Brenzcholoidansäure* Formel II. Weitere Anhaltspunkte für die Konstitution der Gallensäuren ergeben sich bei Berücksichtigung des von Windaus (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1246; C. **1913**. I. 1952) erwiesenen Zusammenhanges zwischen der Konstitution des Cholesterins und derjenigen der Gallensäuren. Danach steht es fest, daß die Carboxylgruppe der Gallensäure am Ende einer fünfgliedrigen Seitenkette $-CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ sich befindet. Ferner ist es wahrscheinlich, daß die beiden Ringe, die in der Choloidansäure aufgespalten sind, die gleichen sind, wie die im Cholesterin erschlossenen, welche die charakteristische Doppelbindung und die Hydroxylgruppe in der Form eines hydrierten Naphthalin- oder Indenringes



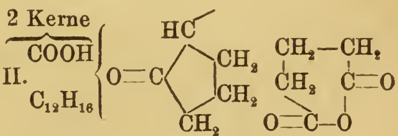
oder



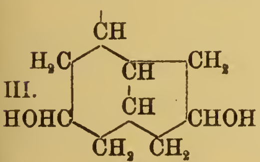
I.



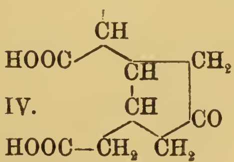
II.



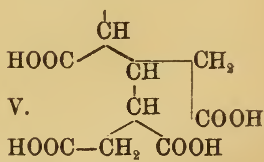
III.



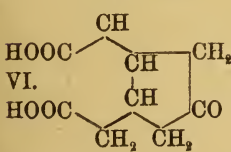
IV.



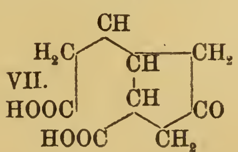
V.



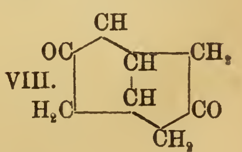
VI.



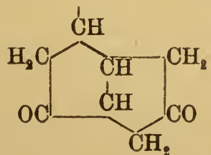
VII.



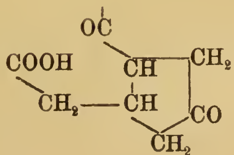
VIII.



IX.

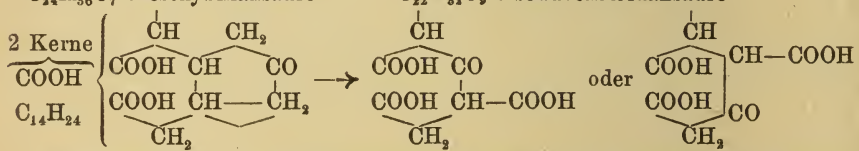


X.



enthalten. In der Desoxycholsäure liegen die sekundären Alkoholgruppen in den gleichen Ringen wie die Doppelbindung und das Hydroxyl beim Cholesterin. Für den erschlossenen Teil der Desoxycholsäure ergibt sich danach Anordnung III, für die Desoxybiliansäure die Formel IV. u. für die Choloidansäure die Formel V. Die Isomerie zwischen Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure erklärt sich durch die Annahme, daß die Aufspaltung der Desoxycholsäure bei beiden in demselben Ring erfolgt, und zwar zu beiden Seiten der Ketogruppe, so daß man zu den isomeren Dicarbonsäuren gelangt (Formel VI. u. VII.). Bei der Vakuumdest. entstehen aus diesen beiden Dicarbonsäuresystemen die beiden in der vorstehenden Arbeit beschriebenen isomeren Brenzdesoxybiliansäuren (Formel VIII. u. IX.). Die Formel VIII. ist diejenige der Brenzdesoxybiliansäure, da sie bei der Oxydation glatt in die Dicarbonsäure $C_{23}H_{34}O_6$ übergeht, während die Formel IX. zu einem der weiteren Oxydation nicht mehr zugänglichen 1,3-Diketon führt. Der bei der Oxydation der Desoxycholsäure von den früheren Autoren erhaltenen *Pseudocholoidansäure* ist nicht die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ (Clève, Bull. Soc. Chim. de France **38**. 131) oder $C_{25}H_{36}O_{10} + {}^1/_4 H_2O$, (Latschinoff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1518. 1627), sondern $C_{22}H_{32}O_9$ zuzuschreiben. Sie ist eine 4-basische Ketonsäure, in der, ebenso wie in der Choloidansäure, zwei Ringe des ursprünglichen Mol. aufgespalten, zwei noch erhalten sind. Bei der B. der Pseudocholoidansäure aus Desoxybiliansäure greift die Salpetersäure energischer in den zweiten Ring ein, als dies beim Übergang zur Choloidansäure der Fall ist. Die erste Säure geht nicht durch weitere Oxydation aus der Choloidansäure hervor. Wahrscheinlich liegt der Entstehung der Pseudocholoidansäure eine Zertrümmerung des zweiten Ringes bis zu einem tertiären Kohlenstoffatom, das zur Ketogruppe wird, zugrunde etwa gemäß folgendem Vorgang:

$C_{24}H_{36}O_7$ Desoxybiliansäure $C_{22}H_{32}O_9$ Pseudocholoidansäure



Experimentelles: *Choloidansäure.* 50 g aus Eg. krystallisierte Desoxycholsäure werden in 500 ccm HNO_3 (D. 1,4) portionsweise eingetragen, auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich nach lebhafter NO_2-Entw. die Choloidansäure in Flocken ausscheidet. Nach 3 Stdn. verd. man mit $^1/_2$ l h. W. und läßt erkalten. Die ausgeschiedene Krystallmasse beträgt 12—15 g = 25% der Theorie. Matte, unscheinbare, zusammengeballte Nädelchen aus der 12-fachen Menge Eg. Breite Nadeln aus der 20-fachen Menge Eg. + 10-fachen Menge W. Feine schimmernde Nädelchen aus der 400-fachen Menge h. W., bei langsamem Erkalten matte verfilzte Flocken. Die exsiccatortrockene Substanz verliert im Hochvakuum bei 150° noch ca. 3% W., bei 290° beginnende Sinterung ohne erhebliche Verfärbung, bei 306° hellbraune Schmelze unter Gasentw. Löslichkeit in W. von 100° 1 : 450, in W. von 15° 1 : 5000, wl. in Ä., ll. in h. A., in k. A. l., 5 : 100. Verwendet man bei der Oxydation der Desoxycholsäure weniger HNO_3 oder weniger konz. HNO_3, so erhält man ein Gemisch mit Desoxybiliansäure.

Zur Darstellung der Choloidansäure aus Desoxybiliansäure werden 20 g letzterer, fein gepulvert, mit 150 ccm HNO_3 (1,4) auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einer halben Stde. NO_2-Entw., nach 3 Stdn. hat sich ein dicker Brei von Choloidansäure abgeschieden, welchen man nach 4 Stdn. mit 200 ccm h. W. verd. Die abgeschiedene Rohsäure enthält bisweilen noch etwas unveränderte Desoxybiliansäure. Man trennt sie von dieser durch Umkrystallisieren aus der 400-fachen

Menge h. W. Ausbeute aus 5,8 g Desoxybiliansäure 6,33 g Rohprod. Ber. für $C_{24}H_{36}O_7 \rightarrow C_{24}H_{36}O_{10}$ = 6,48 g.

Oxydation von Cholsäure. (Mitbearbeitet von **O. Schlichting.**) Die nach dem Verf. von LANGHELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1023; C. **1908**. II. 681) über das Na-Salz dargestellte reine Cholsäure enthält immer noch eine Beimengung von Choleinsäure (Desoxycholsäure + Fettsäure), da deren Na-Salz in A. ebenfalls l. ist. Bei der Oxydation eines solchen unreinen Prod. (20 g) erhält man nach der Methode von PANZER (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 197; C. **1906**. II. 607) ca. 0,6% Choloidansäure neben 0,05 g Fettsäure. Die Abwesenheit von Fettsäure kann als Indicator für die Reinheit der Cholsäure gelten. Zu deren Nachweis erhitzt man etwa 2 g des fraglichen Präparates im guten Vakuum auf 180—190°, wobei ev. vorhandene Fettsäure herausdestilliert. Die Reinigung der Cholsäure erfolgt am besten über den Äthylester. Choleinsäure wird bei der Veresterung in Desoxycholsäureester und Fettsäureester zerlegt, welche sich von Cholsäureester durch Umkrystallisieren aus Essigester leicht befreien lassen. Letzterer wird in alkoh. Lsg. mit Natriumäthylat verseift, das auskrystallisierte Na-Salz mit A. gewaschen, die freie Säure abgeschieden und aus Eg. umkrystallisiert, F. 197°. Bei der Oxydation dieser vollständig reinen Cholsäure mit HNO_3 (D. 1,4) wurde nur 0,5 g der von LETSCHE (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 221; C. **1909**. II. 1214) beschriebenen Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$ jedoch keine Spur Choloidansäure erhalten. Die Säure krystallisiert aus verd. Eg. in breiten, glänzenden Nadeln vom F. 224—226°. — *Choloidansäurediäthylester*, Krystalle aus h. A. vom F. 252—253°, durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Suspension der Choloidansäure. — *Choloidansäurepentamethylester*, durch Umsetzung des neutralen Ag-Salzes mit CH_3J. Das Ag- wird über das K-Salz hergestellt. Aus Gasolin große, matte, federförmige Aggregate, F. 89—90°. Mol.-Gew. in Bzl. 550, ber. 554, $[\alpha]_D^{13,5}$ (0,98%ig. alkoh. Lsg.) = +50,5°, in 2,3%ig. Bzl.-Lsg. + 80,85° nach Anfangsdrehung von +77,53°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. und Alkalien. — *Brenzcholoidansäure*, $C_{23}H_{32}O_6$. Darst. wie bei der Desoxybiliansäure. Ausbeute fast quantitativ. Geringe Nebenprodd. werden mit Ä. entfernt, die Hauptmenge aus Essigester umkrystallisiert. Ballen von voluminösen verfilzten, seidenweichen Nadeln, bisweilen auch breite glänzende Tafeln (stabile Form), F. 222°, nach vorherigem Sintern von 215° an. Wl. in Ä., swl. in Bzn., das Ba-Salz ist in W. l. — *Ketotricarbonsäure*, $C_{23}H_{34}O_7$, entsteht aus der Brenzcholoidansäure beim kurzen Kochen mit einem kleinen Überschuß $^1/_{10}$-n. NaOH. Die durch Ansäuern abgeschiedene freie Säure wird mit Ä. gel. und der Rückstand der äth. Lsg. aus A. umkrystallisiert. Voluminöse Nadeln, F. 263° unter Bräunung und vorherigem Erweichen, ll. in k. A. und Eg., wl. in Essigester und Ä., l. in W. — *Pseudocholoidansäure* findet sich in den salpetersauren Mutterlaugen der aus Desoxybiliansäure dargestellten Choloidansäure. Nach dem Verjagen der HNO_3 durch wiederholtes Abdampfen in W. krystallisiert die Säure in farblosen Krusten aus. Lange, seidenweiche Nadeln aus h. W., häufig zu Ballen vereinigt, sintert bei 282° und zers. sich bei 301°, Ausbeute 20—30% der eingesetzten Desoxybiliansäure neben 50—70% Choloidansäure, ll. in A. und Eg. Löslichkeit in W., bei 100° 1 : 88, bei 16° 1 : 600. — *Tetramethylester der Pseudocholoidansäure* wird aus dem Ag-Salz mit CH_3J hergestellt. Warzen oder federartig angeordnete Nadeln aus Ligroin. F. 132°, ll. in organischen Lösungsmitteln. (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 306—30. 15/1. 1920. [26/11. 1919.] München. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

J. Temminck Groll, *Die Vorgeschichte der physiologischen Chemie.* Unter dem Hinweis, daß alle chemischen Tatsachen Bedeutung für die Physiologie gewinnen

können, wird in großen Zügen mit Literaturangaben die Geschichte der Physiologie von ARISTOTELES bis EMIL FISCHER und ARRHENIUS besprochen. (Pharm. Weekblad **57**. 149—63. 7/2. 1920. [11/11. 1919.] Amsterdam.) HARTOGH.

Etienne Leblond, *Übergang des Gelzustandes in den Solzustand im lebenden Protoplasma.* Studien an einer größeren Reihe von Algen führen zu der Anschauung, daß ohne Zweifel in den Zellen dieser Pflanzen Hydrosole vorkommen, und daß das Protoplasma je nach dem Entwicklungsstadium der Zelle sich sowohl im Gel- wie ein Solzustand befinden kann. (C. r. soc. de biologie **82**. 1150—52. 15/11.* 1919.) ARON.

1. Pflanzenchemie.

Marc Bridel, *Anwendung der biochemischen Methode auf die Zweige und Rinden der verschiedenen Species der Gattung Populus.* Durch die Anwendung der von BOURQUELOT (Journ. Pharm. et Chim. [6] **14**. 481; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 690; C. **1901**. II. 1241) angegebenen biochemischen Untersuchungsmethode auf verschiedene Species der Gattung Populus vermochte Vf., da das neben dem Salicin etwa vorhandene Populin nach besonderen Verss. auch in 60%ig. wss. Acetonlsg. durch Emulsin oder Invertin nicht verändert wird, die Existenz einer Anzahl neuer durch Invertin hydrolysierbarer Zuckerarten mit einer von Saccharose u. anderen bekannten Zuckerarten wie Gentianose, Raffinose, Stachyose, Verbascose abweichenden enzymolytischen Reduktionszahl nachzuweisen. Danach enthält die Rinde von Populus alba L., Populus Tremula L. vornehmlich *Salicin*, während das Holz derselben ein wahrscheinlich mit dem in der Rinde von Populus nigra L. nachgewiesenen Glucosid identisches Glucosid von geringerer enzymolytischer Reduktionszahl als Saccharose enthält. Je ein Glucosid von höherer, bezw. niedrigerer Reduktionszahl als 400 ist neben Salicin in der Rinde von Populus pyramidalis Rozier, bezw. Populus nigra L. nachgewiesen. Die Zweige von Populus canadensis Desf. enthalten nur Salicin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **19**. 429—34. 16/6. **20**. 14—23. 1/7. 1919.) MANZ.

Conrad Vestlin, *Pimpinellasaponin.* Aus der Wurzel von Pimpinella saxifraga germ. wurde auf üblichem Wege 2,85, bezw. in einer auf Aland gesammelten Droge 2,39% Rohsaponin u. 1,107, bezw. 0,71% Reinsaponin vom Mol.-Gew. 620, bezw. 644 und der Zus. $C_{23}H_{36}O_{18}\cdot 2H_2O$ festgestellt. (Pharm. Zentralhalle **61**. 77—78. 12/2. Helsingfors.) MANZ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Th. Bokorny, *Verhalten der Diastase und anderer Enzyme gegen ungünstige Einflüsse. Notizen über die Wirkung einiger Stickstoffsubstanzen auf die Keimung.* Vf. zeigt zunächst, daß Fermente durch Säuren, Basen, Schwermetallsalze, Aldehyde, schon bein Einw. geringer Mengen und Konzentrationen inaktiviert werden. Desgleichen tritt bei längerem Aufbewahren in getrocknetem Zustand Inaktivierung ein. Vf. verlangt daher beim Handel mit getrockneten Fermenten unbedingt Angabe des Fabrikationstermines. Im übrigen sind die einzelnen Fermente in ihrer Empfindlichkeit gegen schädliche Einflüsse sehr verschieden. Im Anschluß an diese Versuche publiziert Vf. noch einige Beobachtungen über die Wirkung von N haltigen Substanzen auf die Keimung, insbesondere von Hippursäure und Harnstoff. Harnstoff beeinflußt im allgemeinen die Keimung günstiger wie Hippursäure. 0,025% Hippursäure wirkt bereits keimschädlich. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **1919**. Nr. 131. 555—58. Juni 1919.) VOLHARD.

F. Nobbe, *Untersuchungen über den Quellprozeß der Samen von Trifolium pratense und einiger Schmetterlingsblütler.* In der Praxis der Samenkontrolle werden die nach Ablauf des Keimversuchs (10 Tage) ungequollen verbliebenen Körner im

Untersuchungsbericht als hartschalig bezeichnet. Vf. studiert in langjährigen Versuchen die Entwicklungsweise der zuerst als hartschalig befundenen Körner. (Landw. Vers.-Stat. **94**. 197—218. Nov. 1919. Tharandt.) VOLHARD.

R. Borkowski, *Beitrag zur Kenntnis des Oxydationsvermögens der Wurzeln der höheren Pflanzen.* Die wachsenden Wurzeln einiger höherer Anbaupflanzen, Triticum, Sinapis, Cannabis, Lupinus, Pisum nnd Phaseolus, besitzen unzweifelhaft die Fähigkeit der Oyxdation des Eisens aus verdünnten Lsgg. (0,05 oder 0,01%ig) des MOHRschen Salzes (Ferro-Ammoniumsulfat) bei gleichzeitiger Ausscheidung desselben als Ockerniederschlag auf ihrer Oberfläche. Die Lokalisierung dieses Prozesses auf der Wurzeloberfläche beschränkt sich auf ihre streng bestimmten Regionen, vor allem auf Resorptionsfläche (Wurzelhaarregion) und Wurzelspitze selbst innerhalb der Wurzelhaube und zwischen derselben und der Wachstumszone. Die Mengen des ausgeschiedenen Eisens sind bei den verschiedenen Pflanzenarten verschieden, zumal bei Berücksichtigung der verschiedenen Größe ihres Wurzelsystems. Phaseolus zeigt die höchste, Sinapis die schwächere Oxydationsfähigkeit, dieses Vermögen ist größer bei jüngeren, wie bei älteren Pflanzen von Triticum, Sinapis und Cannabis; Phaseolus, Pisum und Lupinus verhalten sich umgekehrt. Zweifellos kommt diesen Oxydationsprozessen eine wichtige, praktische Bedeutung im Verwitterungsprozeß des Bodens zu. (Landw. Vers.-Stat. **94**. 265—84. November 1919.) VOLHARD.

P. R. Kögel, *Eine neue Theorie der Kohlensäureassimilation.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **95**. 313; C. **1919**. III. 560.) Die weitestgehende Forderung, die man an jede Theorie der CO_2-Assimilation stellen muß, ist eine zusammenhängende Begründung der Reduktion und Synthese bis zu einer charakteristischen Gruppe der Glucose, u. zwar auf Grund übertragbarer photochemischer Rkk. Aus energetischen Gründen muß ferner eine Mindestzahl von Zwischenprodd. gefordert werden. Diese Begründung für den von ihr angenommenen Reaktionsgang, der in der zitierten Arbeit formelmäßig dargestellt ist, wird hier eingehender vom photochemischen Standpunkt aus gegeben. (Ztschr. f. wss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 215—23. Januar. [22/10.] 1919. Beuron.) BYK.

H. G. Söderbaum. *Weitere Beiträge zur Kenntnis der pflanzenphysiologischen Wirkungen der Ammoniumsalze.* In Ergänzung der früheren Arbeiten (vgl. C. **1919**. II. 353) hat Verf. Vers. mit Hafer, Gerste, Raygras und Wicken in Glasgefäßen angestellt, um die Grenze näher zu ermitteln, wo eine ertragsvermindernde Wrkg. des Ammoniumsulfats einzutreten beginnt. Bei Hafer liegen diese Grenzwerte zwischen 160 und 200 kg N, bei Gerste zwischen 40—60 kg N pro ha. Raygras vertrug eine Gabe von über 200 kg pro ha. Wicken waren dagegen sehr empfindlich gegen Ammoniumsalz; diese Pflanze zeigt übrigens dieselbe Empfindlichkeit auch gegen Salpeter-N. (Meddelande No. 178 från Centralanstalten för forsöksväsendet på jordbrukssområdit Kemiska laboratoriet No. 28, und BIED, Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 329—31. September 1919.) VOLHARD.

C. R. Marshall, *Über die Wirkungsweise von Metallsolen.* Zur Aufklärung der Wrkg. von Metallsolen wurde die Einw. von elektrolytfreiem kolloidalem Silber auf Bakterien untersucht. Die Ag-Lsg. war nach BREDIG dargestellt und enthielt 0,004% Ag. Sie besaß grünbraune Farbe und hatte dieselbe Leitfähigkeit wie das ursprüngliche W. Als besonders empfindlich gegen Ag-Salze erwies sich der Bac. typhosus, der daher auch zu den meisten Verss. diente. Etwas weniger empfindlich waren B. pestis, B. paratyphosus A, B. paratyphosus B, B. enteritidis Gaertner und B. coli communis. Die Bacillenemulsion wurde hergestellt durch Vermischen von 1—3 ccm sterilem W. mit einem 24 stündigen Wachstum des B. typhosus auf Agar-agar, Umrühren und Abgießen, worauf die Zahl der Bazillen in einem bestimmten Volumen gezählt wurde. Darauf wurde eine möglichst bestimmte Anzahl

Bazillen zu dem Ag-Sol gegeben und dieses Sol nach gewissen Zeiten zu einer Douglas-Bouillon gegeben, um die desinfizierende Wrkg. des Sols festzustellen. Silbernitratlsg. wirkt schon in dreißigtausendstel Normallsg. nach 10 Minuten tödlich, wogegen elektrolytfreies kolloidas Ag erst in einer Verd. von 1 Ag in 25000 W tötlich wirkte. Beim Elektragol war die entsprechende Verd. 32000.

Die Wrkg. des kolloidalen Ag ist nicht auf eine Berührung zwischen den Solteilchen und dem Bacillus infolge der BROWNschen Bewegung zurückzuführen, da sich sonst alle suspendierten Stoffe gleichartig verhalten müßten, was nicht der Fall ist. Eine Oberflächenerscheinung ist es auch nicht, da nach den ultramikroskopischen Beobachtungen keine Adsorption oder Adhäsion der Ag-Teilchen an den Bazillen stattfindet. Die elektrische Ladung der kolloiden Teilchen spielt keine Rolle, da elektropositiv und -negativ geladene Teilchen dieselbe antiseptische Wrkg. haben. Auch die katalytische Kraft des Sols dürfte ohne Bedeutung sein. Wahrscheinlich ist aber die Wrkg. des Ag-Sols auf das Freiwerden von Ionen aus den ultramikroskopischen Partikelchen zurückzuführen, eine Annahme, die schon CERNOVODEANU und HENRI (C. r. soc. de biologie **61**. 123) gemacht haben. In Übereinstimmung damit zeigte eine Ag-Sollsg., die durch Kollodium filtriert worden war, keine antiseptische Wrkg. mehr. Eine Unters. von Ag-Teilchen verschiedener Größe zeigte, daß nur die Teilchen zwischen 5 und 15 $\mu\mu$ Durchmesser wirksam sind. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **39**. 143—48. 20/10. [5/5.] 1919.) J. MEYER.

Fritz Ruppert, *Bipolare Bacillen als Erreger einer seuchenhaften Konjunktivitis bei Einhufern in Ostafrika.* Es wird eine als Seuche auftretende Krankheit beschrieben, die während des Krieges in Ostafrika zweimal bei Einhufern beobachtet wurde. Als Erreger wurden bipolare Bacillen ermittelt. Die befallenen Tiere zeigten ein stark ausgeprägtes Juckgefühl am Kopfe, die oberen Augenlider waren leicht, die unteren stark geschwollen. Die Schwellung war in einzelnen Fällen so stark, daß das Auge kaum geöffnet werden konnte. Die Augenschleimhäute waren stark entzündet. In dem Augensekret wurden gramnegative bipolare Bacillen gefunden. Ihre Gestalt wechselte. Einzelne waren länglich bis stäbchenförmig, andere rundlich, den Diplokokken ähnlich. Mit Chromatinfarbstoffen färbten sie sich bipolar. Als Überträger kommen Diphtheren in Betracht. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28**. 73—74. 14/2. Deutsch-Ostafrika.) BORINSKI.

A. Sartory, *Über einen neuen Pilz der Gattung Aspergillus, isoliert bei einem Falle von Onychomycose.* In Fortsetzung der Unterss. über Nagelerkrankungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 703; C. **1920**. I. 270) wurde bei einem in Frankreich arbeitenden Chinesen die neue Art gefunden, die mit dem Namen *Asp. Gratioti* belegt wird. Die zunächst graufarbigen feuchten Kolonien wurden später braun, nach 10 Tagen schwarz, erhaben, mit einer Reihe besonderer Erhebungen im Mittelteile. Der Pilz verflüssigt Gelatine vom fünften Tage an. Milch wird am zwölften Tage koaguliert, das gefällte Casein peptonisiert. Glucose und Maltose werden gespalten, Lactose, Galaktose und Saccharose nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 523—24. 1/3.) SPIEGEL.

V. Galippe, *Über die im Papier lebenden Mikroorganismen; ihr Widerstand gegen die Einwirkung von Hitze und gegen diejenige der Zeit.* In den mit **G. Souffland** ausgeführten Verss. wurde gefunden, daß jedes Papier in seinen Fasern lebende, züchtbare Elemente enthält, auch nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 120°. War diese Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Einflüsse bei der Herst. des Papiers und gegen die Hitze nach den früheren Feststellungen des Vfs. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 348; C. **1919**. III. 169) nicht überraschend, so stellte sich eine ebenso große Unempfindlichkeit gegen den Einfluß der Zeit heraus, da analoge Formen auch in den ältesten Papieren bis herauf zu alten chinesischen Manuskripten nachgewiesen werden konnten. Der Nachweis gelang ferner in einem

Papyrusfragment der ptolomäischen Zeit, und die hier gefundenen geformten Elemente stimmten völlig überein mit denen, die sich in einem Muster von Cyperus Papyrus fanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 814—17. 3/11. 1919. Lab. von Y. Prof. DELAGE.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

L. Lewin und **E. Stenger**, *Der Farbstoff der Mitteldarmdrüse des Flußkrebses. Ein Beitrag zur Spektroskopie der Körpersäfte wirbelloser Tiere.* Das Sekret der „Mitteldarmdrüse" genannten Doppeldrüse Hepatopankreas des Flußkrebses wurde mit der Methode der direkten Photographie von Spektren tierischer Farbstoffe studiert. Der bräunliche, später rötlichbraune und dunkler werdende Saft weist frisch ein kontinuierliches Spektrum auf. Beim Stehenlassen durch O_2-Zehrung, oder bei Hinzufügen von Schwefelammonium tritt ein charakteristischer Absorptionsstreifen im Grün auf, der auf Zusatz von H_2O_2 oder Einblasen von Luft wieder verschwindet. Der Streifen liegt bei $\lambda = 560\ \mu\mu$. Außer diesem Absorptionsstreifen sind auf der Orangegelbgrenze u. der Grünblaugrenze noch außerordentliche feine, nur als leichte Helligkeitsunterbrechungen erkennbare Absorptionen festzustellen; nur der Streifen an der Orangegelbgrenze konnte reproduziert werden u. wurde zu $\lambda =$ 596 $\mu\mu$ bestimmt. — Die beschriebenen spektralen Absorptionen haben nichts mit irgendwelchen Erscheinungen von Blutfarbstoffderivaten oder von Chlorophyll zu tun. Der Mitteldarmdrüsensaft verhält sich gegen Reagenzien nur wie eine Eiweißlsg. Außerhalb tritt eine Dunkelung eventuell bis zum Schwarz ein. Absorptionen sind darin nicht mehr erkennbar. Diese Dunkelung beruht zum großen Teil auf fauliger Zersetzung der Eiweißsubstanzen; Licht und Luft haben nur geringen Einfluß auf diesen Vorgang. — Dic Zustandsändernng des Mitteldarmdrüsensaftes, je nachdem ihm O_2 entzogen oder zugeführt wird, spricht dafür, daß dieser Körper für eine Art von Gasaustausch dienen kann. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **178**. 80 bis 90. 24/1. 1920. [5/8. 1919.] Charlottenburg, Pharmak. Lab. Prof. LEWIN; Techn. Hochschule, Photochem. Lab.) ARON.

F. Flury, *Über die chemische Natur des Bienengiftes.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **29**. 650; C. **1920**. I. 539). Nach dem von LANGER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 381) angegebenen Verf. wurde aus 200000 Bienen eine größere Menge Gift hergestellt. Die chemische Unters. ergab, daß dasselbe eine ziemlich komplizierte Zus. besitzt, und daß in ihr wahrscheinlich eine Verb. der eigentlich wirksamen Substanz mit Lecithin und einem basischen Anteil vorliegt. Der spez. wirksame Bestandteil des Bienengiftes stellt voraussichtlich einen Übergang dar zwischen den eiweißfreien Sapotoxinen tierischer Herkunft (Krotalotoxin, Ophiotoxin) u. den Giften der Cantharidingruppe. Die Zerlegung der LANGERschen Substanz in ihre Bestandteile erfolgte im wesentlichen durch Hydrolyse und Isolierung der Spaltprodd. Die fermentative Hydrolyse verlief resultatlos, weil sowohl das Gift als auch die Fermente (Pepsin, Trypsin) bei ihrer gegenseitigen Einw. inaktiviert wurden. Ein besseres Resultat ergab die Hydrolyse mit verd. HCl. 0,4 g LANGERsche Base wurden auf dem Wasserbad unter Durchleiten von CO_2 so lange erhitzt, bis eine Probe bei der Neutralisation mit NH_3 keinen Nd. mehr zeigte. Hierbei trat zuerst Rot-, dann Braunfärbung ein. Nach Beendigung der Rk. (ca. 3 Stdn.) wurde mit Soda neutralisiert und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde in 2 Fraktionen getrennt: Lipoidartige Bestandteile, l. in Chlf.; in W. l. Bestandteile, unl. in Chlf. 1. Wasserlösliche Bestandteile: Die Lsg. gab folgende Rkk.: Geruch nach NH_3 und Aminen bei Zusatz von KOH. Mit Pikrinsäure wenig l., rötlicher Nd. Bei der trockenen Dest. Zers. unter Entw. alkalischer pyridinartiger Dämpfe. Xanthoproteinrk. positiv. Braunrotfärbung durch MILLONS Reagens.

Blauviolettfärbung der in Eg. oder Essigsäureanhydrid gel. Substanz durch konz. H_2SO_4, Violettfärbung durch konz. HCl. Ehrlichsches Reagens bewirkt Violettfärbung, in stark saurer Lsg. Grünfärbung, Bromwasser Rotfärbung. Beim Verdunsten der alkoh. Lsg. hinterblieben regelmäßige, sechseckige Blättchen, die sich von 245° an langsam zersetzten. Vf. hält durch diese Rkk. die Anwesenheit von *Tryptophan* für erwiesen, welches in der ursprünglichen Giftsubstanz in gebundenem Zustande enthalten war. 2. Lipoidartige Bestandteile: Sie hinterblieben nach dem Abdampfen des Chlf. als amorphe M. vom F. 53°. Das Vorhandensein von Lecithin wurde erwiesen durch den Nachweis von Cholin, Glycerin, Palmitinsäure, H_3PO_4. Daneben findet sich noch eine ungesättigte Säure, die starke Osmiumrk. gibt, und eine flüchtige Fettsäure, wahrscheinlich Buttersäure. Beim Auskochen mit nicht zu viel 96%ig. A., der 1% HCl enthielt, hinterbleibt eine harzige, firnisartige M., wahrscheinlich ein gesättigtes Säureanhydrid, in welchem die spezifisch wirksame Substanz des Bienengiftes vermutet wird. Die Substanz ist unl. in W., warmer konz. H_2SO_4, Essigsäureanhydrid, NH_3, Soda, kalter KOH, ll. in Ä., Chlf. und h. Eg., allmählich l. in warmer KOH. Die alkal. Lsg. schäumt stark. Keine Farbenrkk. mit H_2SO_4, $FeCl_3$ und Eg. Rosenrote Färbung bei längerem Stehen in Eg. und konz. H_2SO_4. Enthält keinen N. Reduziert $KMnO_4$ in der Wärme langsam. Ein Hydrazon oder ein Oxim konnte nicht hergestellt werden.

Die entzündungserregende Wrkg. des Bienengiftes wird durch Einw. von Fermenten und durch längeres Erhitzen von Säuren und Alkalien aufgehoben. Die hämolytische Wrkg. bleibt jedoch bei kurz dauernder Säurehydrolyse in abgeschwächtem Maße erhalten. Sie ist wahrscheinlich durch die anwesenden Fettsäuren bedingt. Die in A. unl. anhydridartige Substanz wirkt unmittelbar nicht hämolytisch, wohl aber nach der Behandlung mit Alkali. Sie bewirkt am Kaninchenauge keine Entzündung. In Aceton oder Chlf. gel., erzeugt sie, in Hautritzwunden gebracht, quaddelartige Entzündungen. Nach dem Erhitzen mit 15%ig. H_2SO_4 und Neutralisation der Lsg. läßt sich mit NaCl oder $(NH_4)_2SO_4$ eine Verb. von saponinartigen Eigenschaften aussalzen. Das native und unreine Bienengift wirkt infolge seiner Verankerung mit Lecithin (Toxo-Lecithin) bedeutend heftiger entzündungserregend. Bei Injektionen in die Ohrvene verursacht es starke Ödeme u. Nekrose. Bei Injektion toxischer Dosen zeigten Kaninchen Zwangsbewegungen. Am isolierten Froschherz besitzt das Bienengift saponinartige Wrkg. — Neben dem Langerschen Verf. wurden zur Isolierung des Bienengiftes noch andere Methoden verwendet. Praktisch erwies sich die Behandlung der Bienen in einem geschlossenen Glasgefäß mit Ä., wobei die Tiere ihr Gift entleerten, das durch Abspülen der Glaswände und Bienen mit W., vermischt mit Honigbestandteilen, in einer gelblichen wss. Lsg. gesammelt werden konnte. Die durch Essigsäure nicht fällbare, in der Hitze nicht koagulierende Lsg. wird durch Dialyse von den Krystalloiden befreit. Nach dem Einengen im Vakuum bei ca. 40° fällt man das Gift mit A., dem etwas NH_3 oder Soda zugesetzt ist. Die Fällung ist in W. l., eiweißhaltig und stark hämolytisch und entzündungserregend. Bei trockener Aufbewahrung geht die Aktivität im Laufe eines Jahres fast vollständig verloren. Aus dem Filtrat der A.-Fällung lassen sich durch $(NH_4)_2SO_4$ noch weitere Giftmengen aussalzen, am besten bei saurer Rk. Das ausgefällte Gift ist ebenfalls eiweißhaltig und nach 7 Jahren noch stark akt. 5—10 mg einem Kaninchen intravenös injiziert, wirken letal. Die Ausbeute an eiweißhaltigem Gift beträgt 50—75 mg für 1000 Bienen. Das so isolierte Bienengift ist eine kolloidale, eiweißhaltige Substanz, nicht oder schwer dialysierbar, adsorbiert an elektropositive und elektronegative Kolloide und an Tierkohle. Rk. je nach der Darst. schwach sauer oder alkal. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 319—38. 23/1. Würzburg, Pharmak. Inst. d.

Univ., u. Berlin-Dahlem, Pharmak. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. phys. Ch. u. Elektrochemie.) GUGGENHEIM.

S. M. Neuschlosz, *Untersuchungen über die Gewöhnung an Gifte.* II. Mitteilung. *Die Festigkeit der Protozoen gegen Farbstoffe.* (I. Mitteilung vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **176**. 225; C. **1920**. I. 44.) Protozoen (*Paramaecium caudatum*) lassen sich durch Gewöhnung gegen giftige Farbstoffe der Thiazin-, Benzidin- und Triphenylmethanreihe, namentlich *Methylenblau*, *Trypanblau* und *Fuchsin*, ganz beträchtlich festigen. Diese Festigung beruht auf der Fähigkeit der gewöhnten Paramacien, den Farbstoff zu zerstören und ihn in nichtfärbende, ungiftige Verbb. zu überführen. Die Erwägungen, welche gelegentlich der Unters. über die Chininfestigkeit bei Protozoen angestellt worden sind (l. c.), sprechen auch bei den Farbstoffen zugunsten der Annahme, daß es sich bei dem Mechanismus und der Zerstörung um *Abwehrfermente* handelt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **178**. 61—68. 24/1. 1920. [2/8. 1919.] Budapest, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

S. M. Neuschlosz, *Untersuchungen über die Gewöhnung an Gifte.* III. Mitteilung. *Das Wesen der Festigkeit von Protozoen gegen Arsen und Antimon.* (II. Mitt. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **178**. 61; vorst. Ref.) Paramäcien lassen sich durch successive Erhöhung der Giftwrkg. ihrer Nährlsg. in erheblichem Grade gegen Arsen ($NaAsO_2$) u. Antimon ($KSbOC_4H_4O_6$) festigen. Die gegen Arsen bei Paramäcien herangezüchtete Festigkeit ist imstande, die Tiere auch gegen Antimon zu schützen, während sie gegen Trypanblau gänzlich versagt, ist also bis zu einem gewissen Grade spezifisch. Die Festigung beruht auf der erworbenen Fähigkeit der Paramäcien, die giftigen dreiwertigen Formen des Arsens u. Antimons in die ungiftigen fünfwertigen zu überführen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **178**. 69 bis 79. 24/1. 1920. [2/8. 1919.] Budapest, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

4. Tierphysiologie.

Carl von Noorden, *Über rectale und parenterale Ernährung.* Künstliche Ernährung ist in jeder Form ein Notbehelf; das beste, sogar beinahe vollkommenes leistet die Ernährung mittels Duodenalsonde. Ist diese nicht möglich, so kommt zunächst die *rectale Ernährung* in Frage. W. wird vom Dickdarm in beliebiger Menge resorbiert, Salze sollten stets in isotonischer Lsg. gegeben werden; A. wird gut resorbiert, seine Konz. soll 3 Gew.-$^0/_0$ im Nährklystier nicht überschreiten. Von *Kohlenhydraten* eignet sich die *Dextrose*, ebenfalls in isotonischer Lsg. 5,2 bis 5,4$^0/_0$; in Ggw. anderer Krystalloide ist deren Gesamtsumme auf Isotonie einzustellen, z. B. 27 g Dextrose + 4,5 g NaCl auf 1 l W. *Dextrin* kann als Kolloid in starker Konz. (20—25$^0/_0$) gegeben werden, also in Lsgg. von 2—3-fachem Nährwert von Dextroselsgg. — Von *Proteasen* sind die Albumosepeptone (5—20$^0/_0$) oder durch protrahierte Pepsin-, Trypsin- u. Erepsinverdauung gewonnene Aminosäuregemische (Erepton, Hapan) geeignet; sie erhöhen aber mittels spezifisch dynamischer Wrkg. den Energieumsatz stark. Die Aussichten auf Nährwertgewinn durch *Fett* sind gering; in Betracht kommt noch am meisten der Eidotter.

Ist der rectale Weg nicht gebrauchsfähig, so bleibt die *parenterale Ernährung*, welche auch als Ergänzung der rectalen dienen kann. Die subcutane oder intravenöse Ernährung mit Proteinen muß bei dem jetzigen Stand der Dinge als ein höchst gefährliches und sogar lebenbedrohendes Unternehmen bezeichnet werden; subcutan injiziertes Fett wird viel zu langsam abgebaut, als daß es augenblicklicher Not abhelfen könnte. Am wichtigsten ist die subcutane oder intravenöse Zuckerzufuhr; praktisch kommen nur in Betracht *Dextrose*, sowie *Lävulose* oder Invertzucker in Form des Präparates „*Calorose*“. Empfohlen werden 5$^0/_0$ige bis zu etwa 8$^0/_0$ige Lsgg., von denen man 1—2 l täglich = ca. 200—400 Calorien subcutan oder intravenös injizieren kann. Die Zuckerinfusionen sind berufen, in

allen Fällen, wo es sich um eine augenblickliche Versorgung des Gefäßsystems mit Fl. handelt, die älteren Infusionen von physiologischer Kochsalzlsg. zu verdrängen. An Stelle der altgebräuchlichen physiologischen NaCl-Lsg. sollte durchgängig nur die RINGERsche Lsg. verwandt werden; auf das angelegentlichste empfohlen wird eine Mischung von gleichen Teilen RINGERscher Lsg. und 10% Zuckerlsg. (Therap. Monatsh. **34**. 1—4. 1/1. 40—42. 15/1.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung.* Anknüpfend an die gemeinsam mit H. SCHAUMANN veröffentlichten Unterss. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **172**. 1; C. **1919**. I. 566) ist Vf. der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, der Hefe die wirksamen Stoffe, von ihm „*Nutramine*" genannt, zu entziehen, ohne sie vorher zu spalten. Zu diesem Zwecke wurde frische Hefe an der Luft getrocknet und mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgezogen. 1. Auskochen mit der 10fachen Menge absol. A., Eindampfen unter vermindertem Druck und Lösen in W.; 1 ccm der Lsg. enthielt 0,000 55 g N. — 2. Extraktion mit der 10fachen Menge Aceton, Weiterbehandlung wie bei 1.; 1 ccm der Lsg. enthielt 0,000 15 g N. — 3. Extraktion mit der 10fachen Menge Aceton, Kochen der mit Aceton extrahierten Hefe mit A. am Rückflußkühler, Eindampfen des jetzt erhaltenen alkoh. Auszuges unter vermindertem Druck usw.; 1 ccm dieser Lsg. enthielt 0,000 10 g N.

Tauben wurden mit geschliffenem Reis ernährt, bis sie zu erkranken begannen, d. h. sich nicht mehr vom Boden des Käfigs zu erheben vermochten, oder sogar Krämpfe auftraten, dann wurden ihnen die Hefepräparate in Form von Pillen, die mit aufgeweichtem Reis geformt wurden, verabreicht. Weder mit absol. A., noch mit Aceton, noch mit Aceton und absol. A. sind die Nutramine aus der Hefe vollständig entfernbar. Während es nicht möglich ist, mit dem Extrakt plus geschliffenem Reis für längere Zeit ein vollwertiges Nahrungsmittel herzustellen, gelingt es ganz glatt, wenn man die extrahierte Hefe dem Reis zusetzt. Die Verss. zeigen aber, daß die Nutramine oder doch einige davon in der Hefezelle in zwei Formen vorhanden sein müssen; ein Teil löst sich in den erwähnten Lösungsmitteln und zeigt spezifische, jedoch nicht vollwertige Wrkg., ein anderer Teil ist unl. Der extrahierten Hefe kommt wenigstens für längere Zeit ein voller Wert als Ergänzung des geschliffenen Reises zu. Tiere, die von gewöhnlicher Nahrung auf Reiskost übergeführt werden, scheinen noch über einen gewissen Vorrat an jenen unbekannten, Nutramine genannten Stoffen zu verfügen, der während der reinen Reiskost allmählich aufgebraucht wird; die verschiedenen Individuen verhalten sich verschieden und erkranken nach sehr verschiedenen Zeiten. — Den durch den geschliffenen Reis zu erzeugenden Krämpfen geht ein Fallen der Körpertemperatur voraus; es ist zu untersuchen, ob das durch vermehrte Wärmeabgabe oder herabgesetzte Wärmeproduktion bedingt wird; manche Beobachtungen sprechen für eine Paralyse der Gefäßmuskeln. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **178**. 260—308. 20/1. Halle, Physiol. Inst.) ARON.

Th. Sabalitschka, *Die Bedeutung der Gemüse für unsere Ernährung.* Die Gemüse stellen einen nicht unwichtigen Bestandteil einer zweckmäßigen Ernährung dar und sind insbesondere für die Zufuhr von Vitaminen und Mineralsalzen von Bedeutung. (Pharm. Ztg. **64**. 558—59. 13/9. 1919.) MANZ.

Robert Mc Carrison, *Die Wirkung vitaminfreier Nahrung bei Affen.* Bei Fütterung von Affen (Macacus sinicus) mit geschältem, 1½ Stdn. lang im Autoklaven erhitztem Reis gingen die Tiere im Mittel innerhalb 23,4 Tage ein. Zusatz von Butter zu dieser Nahrung gab noch ungünstigere Resultate. In diesem Falle starben die Tiere bereits nach 15 Tagen. Intra vitam zeigten sich Anämie, Anorexie, Erbrechen, dysenterieähnliche Zustände und subnormale Temp. Magendarmkrankheiten, die zurzeit bei ungenügender Ernährung auch bei Menschen be-

obachtet werden, sollen ebenfalls durch Mangel geeigneter Vitamine, bezw. durch einen Überschuß von Kohlenhydraten bedingt sein. Die Affen zeigten Bacteriämie. Bei der Untersuchung port mortem waren die Nebennieren vergrößert. Das Gewicht des Gehirns war namentlich bei dem mit Butter (ohne Vitaminen) gefütterten vermehrt. Auch die Hypophyse war vergrößert, während andere Organe (Gl. Thyreoidea, Gl. Submaxillaris, die Thymusdrüse, das Pankreas, die Leber, das Herz, die Lungen) eine starke Atrophie zeigten. Der Magen war dilatiert. Es bestanden Gastritis, Enteritis, Colitis und Atrophie der Muskelschichten des Darmes. Ausführlich soll über die Verss. im Indian Journal of Medical Research berichtet werden. (Brit. Medical Journal **1920**. 249—53. 21/2.) JOACHIMOGLU.

Harriette Chick, *Die Rolle der Vitamine in der Ernährung.* Zusammenfassender Vortrag in der Wiener Gesellschaft für innere Medizin und Kinderheilkunde über die Ergebnisse der Arbeiten, bzgl. der Vitamine, von denen unterschieden werden: 1. Der antineuritische (Anti-Beriberi-)Stoff oder wasserl. Wachstumsstoff B. — 2. Der Antirachitisstoff oder fettl. Wachstumsstoff A. — 3. Der Antiskorbutstoff. In einer Tabelle wird die Verbreitung dieser Vitamine kurz angegeben. Näher behandelt werden die Fragen des fettl. Stoffs A, der Xerophthalmie, der Rachitis und die Ansicht MELLANBYs, daß man es hierbei mit demselben Vitamin zu tun habe, ferner die klinischen Erfahrungen bei menschlichen Ausfallserkrankungen. (Wien. med. Wochenschr. **70**. 411—18. 21/2. [22/1.*].) SPIEGEL.

Franz Groebbels, *Experimentelle Untersuchungen über den Gasstoffwechsel der Vögel.* Es wurde der Gasstoffwechsel verschiedener größerer und kleinerer Vögel, durchweg Nesthocker, studiert. Je mehr die Außentemp. von einem der Sommertemp. entsprechendem Niveau sinkt, desto lebhafter und größer wird auch der O_2-Verbrauch. Der Einfluß von Muskelbewegung und Muskelruhe auf den Gasstoffwechsel ist meist deutlich. Freilebende Körnerfresser dürften bei verhältnismäßig ruhigem Verhalten in einer Temp., die einem Frühlings- oder Herbsttage entspricht, annähernd soviel wie bei voller Bewegung an einem Sommertage verbrennen. Die Verdauung hat manchmal einen merklichen Anstieg des O_2-Wertes zur Folge, wickelt sich aber sicherlich sehr rasch ab. Das junge Tier hat absolut gerechnet einen geringeren, relativ auf das Körpergewicht bezogen aber einen höheren O_2-Verbrauch als das ältere Tier.

Der Calorienverbrauch in 24 Stdn. betrug für die kleinen Vögel von 17—23 g 1000—2000 Calorien, auf den qm 2500—5000 Calorien, für die größeren Vögel den 10. bis 20. Teil dieser Werte. Mit dem Menschen verglichen, verbraucht im Hungerzustand ein Star etwa 10mal mehr, ein Dompfaff etwa 24mal mehr und ein Rotkehlchen sogar 70mal mehr. Die kleineren Vögel haben entschieden einen viel lebhafteren Stoffwechsel als die Säuger ihrer Größe; bei annähernd gleicher Außentemp. verbrauchte eine Maus von 15 g Gewicht fast nur die Hälfte der Calorien eines Kanarienvogels von 17 g Gewicht. (Ztschr. f. Biologie **70**. 477—504. 14/2. 1920. [31/7. 1919.] Heidelberg, Physiol. Lab. von Prof. KESTNER.) ARON.

E. Peters, *Zur Physiologie des Höhenklimas.* Ein 6 wöchiger Aufenthalt im Hochgebirge genügte, um die Hämoglobinwerte anämischer Kinder von 50 auf 68 zu erhöhen; in weiteren 6 Wochen stiegen sie auf 78. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 181—82. 12/2. Davos, Deutsche Heilstätte). BORINSKI.

Nanta und **Soula**, *Einfluß der Injektionen von Säure in das Duodenum auf den Stoffwechsel.* Die Einführung von HCl in das Duodenum scheint nicht nur die Abscheidung von Sekretin (Bayliss und Starling), sondern auch den Abbau zu steigern, wie aus chemischen u. morphologischen Beobachtungen übereinstimmend hervorgeht. Am deutlichsten sprechen dafür Verminderung des Glykogens und Steigerung der Proteolyse, besonders in der Milz. (C. r. soc. de biologie **83**. 207 bis 209. 28/2.* Toulouse, Inst. de Physiol. de la Faculté de Médecine.) SPIEGEL.

G. Pietrkowski, *Zur Elektrolytkombination der Ringerlösung.* Um über die physiologische Bedeutung der Elektrolyte physiologischer Salzlsgg. Aufschluß zu erhalten, studierte Vf. den Einfluß verschiedener Elektrolyt- und Ringerlsgg., in denen die eine oder andere Komponente fehlte, auf die Quellungsfähigkeit von Kolloidmodellen, welche nach dem Vorgange von Hofmeister (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **28**. 210—38) aus Agar-Agar u. Gelatine hergestellt wurden. Gelatine u. Agar verhalten sich gegenüber den untersuchten Salzlsgg. vollständig entgegengesetzt. Von den beiden Modellen erweist sich Agar in seinem Verhalten gegenüber den Elektrolyten der Ringerlsg. der lebenden Zelle ähnlicher als Gelatine. Während die Chloride der Alkalien und Erdalkalien das Quellungsvermögen der Gelatine nach der Reihenfolge $K < Na < Ca$, Mg erhöhen, vermindern sie die Quellung des Agars in derselben Reihenfolge. Agar quillt in Ca-freiem Ringer stärker als in Normalringer, was nach obigem ohne weiteres verständlich ist: Die Lsg. ist salzärmer, also muß die Quellung größer sein u. umsomehr, als die quellungshemmende Wrkg. des Ca groß ist im Vergleich zu der der anderen Salze. Die Wrkg. des Ca-freien Ringers am Herzen — also auch der Oxalsäurevergiftung — wurde als ein mechanischer Defekt der Muskelmaschine erkannt infolge der Oberflächenquellung der Faser, die der physiologischen Änderung der Oberflächenspannung bei der n. Kontraktion entgegenwirkt. Die Beweise hierfür ergaben sich aus folgenden Tatsachen: a) Die Erregung des Herzens bleibt auch während des völligen Ventrikelstillstandes normal, wie das Elektrogramm beweist, während die mechanische Erregbarkeit des Muskels aufgehoben ist, zum Unterschied von Herzlähmungen nach anderen Eingriffen (Muscarinvergiftung, Stanniusligatur, Thymolvergiftung). b) Erhöhung des osmotischen Druckes (durch Zusatz von Rohrzucker zur Ringerlsg.) vermag die Quellung zu verhindern und die Herzmaschine in Gang zu halten. c) Jeder andere Stoff, der durch Adsorption und Fällung eine Verfestigung der Oberfläche erzeugt, kann dasselbe leisten (Strophanthin, Methylviolett, das Toxin des Gasbrandes). Dieselbe Erklärung findet auch die lähmende Wrkg. der physiologischen NaCl-Lsg. auf das Herz. Die tonussteigernde Wrkg. der K-freien Ringerlsg. wird gesucht in einer Schrumpfung der Faseroberfläche durch Überwiegen des die Quellung stark verringernden Ca. Die Wrkg. aller tonisierenden Substanzen wie Ba, Methylviolett, Digitalisglykoside, Gasbrandtoxin, werden auf denselben Prozeß zurückgeführt unter Bezugnahme auf die Wrkg. oberflächenaktiver Stoffe auf kolloidale Systeme. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 300—18. 23/1. Freiburg i/Br., Pharmak. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

Th. Wedemeyer, *Über die Gewöhnung psychischer Funktionen an das Kaffein.* Durch 6—10 g Kaffein im Laufe von 4—5 Wochen ließ sich eine meßbare Abschwächung der Kaffeinwrkg. auf geistige Vorgänge (günstige Beeinflussung der Rechengeschwindigkeit) erzielen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 339—58. 23/1. Göttingen, Pharmak. Inst.) Guggenheim.

F. Kraus, *Über die Wirkung des Calciums auf den Kreislauf.* Bericht über Verss. betreffend die Wrkg. des Calciumions auf den Warmblüterkreislauf. Es sollten die Änderungen der Erregbarkeit und des Erregungsablaufs an Objekten, welche außer mit Calciumchlorid noch mit verschiedenen anderen Elektrolyten behandelt waren, festgestellt werden. Als Versuchstiere dienten Kaninchen und Meerschweine. Die Einführung der Salzlsgg. erfolgte intravenös. Es wird hervorgehoben, daß nicht der absol. Bestand an Elektrolyten für die Wrkg. ausschlaggebend ist, sondern rasche Änderungen des Konzentrationsgefälles der Kationen. Bezgl. der Versuchsergebnisse, die sich auf die Registrierung des Blutdrucks, die in der Druckkurve zum Ausdruck kommende mechanische Leistung des Herzens, das Elektrokardiogramm, das Ergebnis von Vagusreizung und Vagusdurchschneidung, die gleichzeitige oder wechselweise Injektion anderer Elektrolyte, sowie auf die

beobachtete (evtl. auch verzeichnete) Respiration und die öfter gleichfalls registrierten Herztöne stützten, sei auf das Original verwiesen. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 201 bis 203. 19/2. Berlin, II. Mediz. Universitätsklinik der Charité.) Borinski.

Toivo Seppä, *Über den Alkoholgehalt des Harns nach Genuß kleiner Alkoholmengen.* In Selbstverss. wurde festgestellt, daß der Alkoholgehalt im Harn, welcher nach früheren Autoren mit dem Alkoholgehalt im Blute aufs nächste übereinstimmt, binnen 6—8 Stdn. nach der Aufnahme von 25—50 ccm A. in 40%ig. Lsg. mit der von Widmark modifizierten Niclouxschen Methode zur Best. von A. nicht mehr nachweisbar ist. Die Spätwrkgg. des A. können, da sie viel länger dauern, nicht auf die Ggw. von A. im Körper direkt bezogen werden, sondern müssen wohl als Ausdruck einer durch den A. hervorgerufenen, längere Zeit dauernden Veränderung der Körpergewebe aufgefaßt werden. (Skand. Arch. f. Physiol. **38**. 90—96. [1/12. 1917.] Helsingfors, Physiol. Univ.-Inst.) Aron.

W. Lipschitz, *Die osmotischen Veränderungen des Blutes nach Infusion hypertonischer Traubenzuckerlösung.* Der Ablauf der entstehenden u. wieder verschwindenden Hydrämie und der aus ihr hervorgehenden Diurese nach intravenöser Injektion von Traubenzucker wurde mit Hilfe reihenweise angestellter Mikroanalysen nach I. Bang verfolgt, u. zwar vergleichend an Kaninchen nach Rübenfütterung, nach einer Haferdurstkur u. an n. gefütterten Katzen. Die Injektion der körperwarmen 25%ig. Traubenzucker-Ringerlsg. erfolgte durch die Jugularis in 1—2 Min. Die Zuckerbest. im Harn erfolgte polarimetrisch nach vorheriger Klärung durch Bleiacetat in essigsaurer Lsg., die Best. des Cl nach Volhard. Die Nahrung der Kaninchen bestand in Blättern, Kohlrüben, kleinen Mengen Hafer und großen Mengen W., die der Durstkaninchen in ausschließlicher, ca. 14 Tage dauernder Haferkost. In dem der Carotis entnommenen Blut wurden bestimmt: Der Blutzucker nach Bang, die Gesamttrockensubstanz, der Hämoglobingehalt, Serum-N u. Serum-Cl. Bei Betrachtung der Diureseschwankungen und der Veränderungen im Spiegelbilde der einzelnen Blutbestandteile ergeben sich die durch Traubenzuckerinfusion hervorgerufenen osmotischen Veränderungen im Blut der drei Tiergruppen. Als unmittelbare Folge der Infusion ergibt sich eine momentane, sehr starke Blutverdünnung durch einen N- und salzarmen Wasserstrom aus den Geweben. Bei den Rübenkaninchen gleicht sich diese bereits innerhalb der ersten $1^1/_2$ Stunden durch Abstrom von W. durch die Nieren und Nachrücken von Kochsalz aus den Geweben ins Blut überschießend aus; es tritt eine merkliche Bluteindickung auf während die Hyperglykämie noch eine beträchtliche Höhe aufweist. Gleichzeitig entsteht eine starke Diurese und Glucosurie, die eine weit über das injizierte Vol. hinausgehende Flüssigkeitsmenge und ein Viertel bis ein Drittel des zugeführten Zuckers eliminiert. Dann beginnt eine zweite Phase der Hydrämie, in der allmählich ein N-armer, aber immer salzreicher werdender Wasserstrom aus den bereits weniger wasserreichen Geweben das Blut verd., ein Vorgang, der zwischen der 4. und 6. Stde. nach der Infusion kulminiert und langsam wieder zurückgeht, um nach 24 Stdn. die Norm wieder zu erreichen. Die Kurven des Hämoglobins, des Gesamt-N im Blut und im Serum laufen parallel, die Werte des Hämoglobins sinken nach der Traubenzuckerinjektion auf $^1/_2$—$^2/_3$ ihres Anfangswertes. Alle Werte steigen innerhalb von $1^1/_2$ Stdn. um einen mäßigen Betrag über die Norm und erfahren neuerdings eine länger dauernde Senkung, die innerhalb von 8 Stdn. zurückgeht u. im Laufe des nächsten Tages wieder die Norm erreicht. Die Chloride im Gesamtblut und Serum sinken infolge der Infusion stark ab, obwohl die Infusionsfl. den physiologischen Kochsalzgehalt hat, steigen während der nächsten 3 Stdn. beträchtlich über den Anfangswert — eine Bewegung, die reziprok der Bewegung des N-Spiegels ist — und beginnen 4—6 Stdn. nach der Infusion wieder langsam gegen die Norm abzusinken, die im Laufe des nächsten Tages oder früher

erreicht wird. Der Gesamttrockengehalt folgt im wesentlichen den Schwankungen des N-Spiegels. Bei den durch eine Durstperiode und Haferfütterung wasserarm gemachten Kaninchen bietet sich scheinbar ein völlig anderes Bild der osmotischen Verschiebungen. Der diuretische Koeffizient (Verhältnis der ausgeschiedenen Fl.-Menge zur eingespritzten) beträgt im Durchschnitt nur die Hälfte wie bei den Rübenkaninchen, d. h. etwa 1,4. Zweiphasige Gliederung der Kurve der Blutbestandteile ist zwar noch vorhanden, jedoch nicht mehr so regelmäßig. Der osmotische Prozeß verläuft ebenfalls gleichsinnig wie bei den Rübenkaninchen, ist aber erheblich in die Breite gezogen. Eine im Anschluß an die Infusion einsetzende brüske Blutverdünnung durch salz- und N-armes Gewebswasser wird als Folge der prompt beginnenden Diurese der Blutkonz. zur Norm abgelöst, wobei aber die Blutchloride lange unter ihrem Anfangswert bleiben. Dieses verzögerte Nachrücken der Chloride aus den Geweben ins Blut ist offenbar ebenso wie die protrahierte zweite Phase der Hydrämie auf den durch das mangelnde Transportmittel (W.) behinderten Ausgleich der osmotischen Partialdrucke zu beziehen. Nach 4—6 Stdn. setzt die zweite Phase der Hydrämie (mit Hyperchlorämie) ein, die sich hier über 24 Stdn. hinzieht, ein ganz allmähliches Absinken von Hämoglobin und Serum-N und ein ebenso langsames Ansteigen der Blutchloride über den Anfangswert hinaus sichtbar macht und ihren Umkehrpunkt nach 24 Stdn. noch nicht erreicht. Diese behinderte osmotische Regulation, die nach einer Beobachtungszeit von 48 Stunden noch nicht zum vollkommenen Ausgleich geführt hatte, läßt die schrumpfende Wrkg. des durch den injizierten Zucker stark hypertonischen Blutplasmas auf die Erythrocyten und die klinische Schädigung der entwässerten Kaninchen leicht verständlich erscheinen, — ebenso wie die noch ausgeprägteren Erscheinungen bei den wenig regulierungsfähigen Katzen. Bei den Katzen beträgt der diuretische Koeffizient etwa 1,8, die ausgeschiedene Zuckermenge $^1/_3$—$^1/_2$ der injizierten Menge. Nach eingetretener Blutverdünnung durch die Zuckerinjektion entsteht eine teilweise Wiedereindickung des Blutes unter vermehrtem Eintritt von Chloriden ins Blut, die sich unter stärkster Schrumpfung der Erythrocyten u. dem Ausdruck stärkster Schädigung des Allgemeinbefindens ohne wesentliche Schwankungen über 24 Stdn. erstreckt, während der Blutzuckerspiegel zu dieser Zeit noch die $1^1/_2$fache Höhe des Anfangswertes hat. Der Blutzucker zeigte bei den verschiedenen Tieren ein rasches Absinken unter die Norm auf etwa $^3/_4$ des ursprünglichen Wertes, während nach den Bestst. des Gesamt-N, Hämoglobins oder des Gesamttrockengehaltes nur eine Verd. von ungefähr 3% bestand. Es ist also eine Hypoglykämie die letzte Folge der Traubenzuckerinjektion bei ausreichender osmotischer Regulation. Zu ihrer Erklärung läßt sich am ehesten an eine durch Nierenreitz erzeugte überschießende sekretorische Blutzuckerelimination denken. Bei der behinderten osmotischen Regulation der Katzen u. Durstkaninchen bleibt der Blutzuckerspiegel sehr lange hoch (0,4—0,7%). Man gelangt dadurch zu der Ansicht, daß auch eine osmotische Dysfunktion für die Pathogenese des Diabetes eine Rolle spielen kann, besonders im Hinblick auf die periodisch wiederkehrenden alimentären Hyperglykämien des täglichen Lebens. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 359—88. 23/1. Frankfurt a. M., Pharmak. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

L. Launoy und **M. Lévy-Bruhl**, *Vergleich der Wirkung von Benzol und von Cyclohexan auf die hämatopoetischen Organe.* Verss. am Kaninchen zeigten, daß Cyclohexan dreimal weniger giftig als Bzl. ist. Die bei diesem stark ausgesprochene leukotoxische Wrkg. fehlt jenem bei vergleichbaren Mengen. Dagegen ist die Einw. auf Neubildung roter Blutkörperchen beim Bzl. nur schwach, beim Cyclohexan dagegen sehr deutlich. (C. r. soc. de biologie **83**. 215—17. 28/2.*) Spiegel.

Carl Pototzky, *Zur Behandlung der Enuresis nocturna (Camphertherapie, Milieusuggestionsmethode u. a.).* Vf. hat mit Campher in Form von Camphora mono-

bromata bei Enuresis gute Erfolge erzielt, warnt aber, da es sich bei dieser Erkrankung nicht um ein einheitliches Leiden, sondern um ein Symptom handelt, vor der einseitigen Bevorzugung einer Methode. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 180—81. 12/2. Charlottenburg, Kaiserin Auguste Viktoria-Haus zur Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit im Deutschen Reich.) Borinski.

Hans Lipps, *22. Pharmakologische Untersuchungen in der Colchicinreihe. Über die Wirkung einiger Colchicinderivate. — Der Capillargiftmechanismus der Colchicinwirkung.* II. Mittlg. (I. Mitteil. vgl. Rüssemeyer, Inaug.-Dissert., Göttingen 1918.) Nach den an Fröschen und Katzen ausgeführten toxikologischen und pharmakologischen Unterss. von Colchicin und einer Reihe von seinen Derivaten ist das typische der Colchicinwrkg. als Capillarvergiftung erkannt worden, deren deutlichster Ausdruck im Capillarbereich der Magen- u. Darmwand in charakteristischen pathologisch-histologischen Bildern aufzufinden ist. Die untersuchten Verbb. werden mit Hinblick auf die Phenanthrennatur des Colchicins in zwei Reihen geteilt. Die erste hat nur Veränderungen an der Acetylaminogruppe des Ringes II., bezw. an der Enolmethoxylgruppe des Ringes III. aufzuweisen. Zu ihr gehören *Colchicin* (1), *Colchicein* (2), *Trimethylcolchicinsäure* (3), *Trimethylcolchicinsäuremethylester* (4), *Colchiceïnamid* (5).

$$1 = (C_{18}H_{15}O_4)\left\{\begin{array}{l}-NHCOCH_3\\=CHOCH_3\end{array}\right. \qquad 2 = (C_{18}H_{15}O_4)\left\{\begin{array}{l}-NHCOCH_3\\=CHOH\end{array}\right.$$

$$3 = (C_{18}H_{15}O_4)\left\{\begin{array}{l}-NH_2\\=CHOH\end{array}\right. \qquad 4 = (C_{18}H_{15}O_4)\left\{\begin{array}{l}-NH_2\\=CHOCH_3\end{array}\right.$$

$$5 = (C_{18}H_{15}O_4)\left\{\begin{array}{l}-NHCOCH_3\\=CHNH_2\end{array}\right.$$

Die zweite Reihe wird von einer wesentlich stärkeren Abbaustufe des Colchicins abgeleitet, dem *Jodacetylcolchinol*, welches ein einfacheres Phenanthrenderivat, Trimethoxylacetylaminojodoxymethylphenanthren, darstellt. Zu ihr gehören: *N-Acetyljodcolchinol* (6), *N-Acetylcolchinol* (7), *N-Acetylcolchinolmethyläther* (8), *Colchinol* (9), *Colchinolmethyläther* (10).

$$6 = (C_{18}H_{15}O_3)\left\{\begin{array}{l}-NHCOCH_3\\-OH\\-J\end{array}\right. \qquad 7 = (C_{18}H_{15}O_3)\left\{\begin{array}{l}-NHCOCH_3\\-OH\\-H\end{array}\right.$$

$$8 = (C_{18}H_{15}O_3)\left\{\begin{array}{l}-NHCOCH_3\\-OCH_3\\-H\end{array}\right. \qquad 9 = (C_{18}H_{15}O_3)\left\{\begin{array}{l}-NH_2\\-OH\\-H\end{array}\right.$$

$$10 = (C_{18}H_{15}O_3)\left\{\begin{array}{l}-NH_2\\-OCH_3\\-H\end{array}\right.$$

Einzelne Verbb. (Substanz 1—4) sind bereits früher von Führer untersucht worden (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **72**. 128; C. **1913**. II. 525). Substanz 9 konnte wegen ihrer Veränderlichkeit nicht geprüft werden. Nach der Toxizität für den Frosch ordnen sich die Präparate in folgender Weise: 7 = 0,075—0,1 mg, 10 = 0,01—0,02 mg, 8 = 0,2—0,4 mg, 5 = 0,2—0,3 mg, 6 = >0,6 mg pro Gramm. Bei 5 wurde die tödliche Wrkg. durch Erhöhung der Temp. gesteigert. Am deutlichsten zeigt sich beim Frosch die Wrkg. auf das Zentralnervensystem. Allen Präparaten gemeinsam ist der Effekt erhöhter Reflexerregbarkeit (Strychninwrkg.) Die klinische Wrkg. ist bei den einzelnen Präparaten verschieden. Die Capillargiftwrkg. zeigte sich in den meisten Fällen deutlich am Magen und Darm der vergifteten Tiere. Für Katzen ist die tödliche Grenzdosis von 5 8,9—10,7, für 8 5—17,5 mg pro kg. Die Vergiftungserscheinungen sind dieselben wie für 1 (Erbrechen, dann flüssige Entleerungen, ungetrübtes Bewußtsein. 7 wirkt tödlich bei 10 mg pro kg, 10 u. 6 werden auch in hohen Dosen gut und ohne Rk. vertragen. Auch 5 und 8 töten Katzen unter den Erscheinungen des resorptiven Brechdurch-

falls. Unter Berücksichtigung der Verss. Führners reihen sich die Substanzen bezüglich ihrer Wirkungsstärke folgendermaßen: $1 > 4 > 5 \geqq 3 > 2$. Diese Reihe beginnt mit einer letalen Dosis von 0,5—1 mg pro kg und endet mit einer Stufe, auf welcher selbst 12,5 mg pro kg noch ganz symptomlos vertragen werden. Die stärkeren Strukturveränderungen in der zweiten Gruppe von Colchicinderivaten bedingen keine entsprechend stärkere Veränderung der Wirkungsintensität. Auch wirken die einzelnen Änderungen des Mol. — Entmethylierung, Entacetylierung — ganz anders als die analogen Prozeduren innerhalb der ersten Reihe. 6 ist wirkungslos, wahrscheinlich wegen seiner geringen Löslichkeit. 7 ist etwa 10 mal ungiftiger als 1, d. h. ebenso wirksam wie 5. Durch Methylierung von 7 wird keine Steigerung der Wirksamkeit erzielt wie bei 3. Die Desacetylierung — Übergang von 7 zur Colchinolmethylierung — ist in dieser Gruppe von einer wesentlichen Abschwächung der Wrkg. gefolgt. Nach der Wirkungsstärke ergibt sich folgende Reihe $1 > 7 > 8 > 10$, bezw. 6. Die Vergiftungserscheinungen an der Katze (Brechdurchfall) lassen sich auch in dieser Gruppe auf eine resorptive Capillarlähmung zurückführen. Diese scheint nach den Sektionsbefunden nicht bloß im Verdauungskanal, sondern auch im Capillarbereich der Gelenke zum Ausdruck zu gelangen, wodurch sich ein Zusammenhang ergibt zwischen den Wrkgg. der Colchicinderivate im Tierexperiment und den therapeutischen Wrkgg. des Colchicins. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 235—55. 23/1. Göttingen, Pharm. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

R. Isenschmid, *Über die Wirkung der die Körpertemperatur beeinflussenden Gifte auf Tiere ohne Wärmeregulation.* II. Mitteilung: *Tetrahydro-β-naphthylamin und Schweinerotlaufbacillen, mit Bemerkungen über Adrenalin, Cocain und Kaffein. Als Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels im Fieber.* (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 10; C. **1914**. I. 689.) Durch operative Ausschaltung des Wärmezentrums (Durchschneidung der Medulla) wurde es möglich, den Einfluß von fiebererregenden Arzneimitteln auf den Stoffwechsel rein, d. h. ohne Störung durch die ausgleichenden Einflüsse der Wärmeregulation, zu beobachten. Veränderungen des Gesamtstoffwechsels ließen sich bei den Versuchstieren (Kaninchen) unmittelbar an der Änderung der Körpertemp. feststellen, bei länger dauernden Verss. durch eine Verfolgung des Respirationsstoffwechsels im Respirationsapparat von Gürber-Haldane (bzgl. dessen Beschreibung vgl. Hirz, Diss. Marburg 1913). An den operierten Tieren ruft sowohl die Vergiftung mit *Tetrahydro-β-naphthylamin*, als auch die Infektion mit Schweinerotlaufbacillen eine Steigerung des O-Verbrauchs und der CO_2-Ausscheidung, also eine Erhöhung des Energieumsatzes hervor. Wahrscheinlich ist die Wrkg. in beiden Fällen auf eine Reizung des peripheren, sympathischen Nervensystems zurückzuführen. Kaninchen mit durchschnittenem Halsmark schieden im Harn außergewöhnlich große Mengen von N aus, die nach Infektion mit Schweinerotlauf noch bedeutend höher waren. *Cocain* und *Kaffein* steigerten die Temp. von Kaninchen auch nach der Ausschaltung der Wärmeregulationszentren. Ob diese Temperatursteigerung eine Folge erhöhter Wärmebildung oder eingeschränkter Wärmeabgabe ist, ist noch unentschieden. Dagegen ist durch Best. des Gaswechsels sichergestellt, daß die Steigerung der Temp., welche das Natriumsalicylat nach der Ausschaltung der zentralen Wärmeregulation hervorruft, durch Steigerung des Gesamtstoffwechsels zustande kommt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 271—99. 23/1. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Klinik.) Guggenh.

L. Popielski, *β-Imidazolyläthylamin und die Organextrakte. Erster Teil. β-Imidazolyläthylamin als mächtiger Erreger der Magendrüsen.* Intravenös in Mengen von 0,00003 g auf 1 kg Körpergewicht Hunden injiziert, setzt *β-Imidazolyläthylamin* (*β-i*) den Blutdruck rapid herab; als Begleiterscheinungen treten auf: Aufregung, dann in Depression übergehend, Speichel-, Tränen- u. Pankreasabsonderung,

Kotabgang und Harnabfluß. Bei subcutaner Injektion führt β-i schon in Mengen von 0,00021 g auf 1 kg Körpergewicht eine starke Absonderung des saueren Magensaftes (3,75 ccm Magensaft für 1 kg Gewicht) herbei; sonstige Erscheinungen bleiben aus. In das Duodenum gebracht, ist β-i ohne Wrkg. Die Magensaftsekretion bei subcutaner Injektion findet auch nach Durchtrennung der Vagusnerven und Darreichung von Atropin statt; β-i wirkt also wahrscheinlich auf die Drüsen selbst. — Bei der Wrkg. von subcutan injizierten Organextrakten auf die Magensaftsekretion ist wahrscheinlich β-i der wirksame Körper. Die physiologischen Eigenschaften und Entstehungsbedingungen von β-i beweisen, daß beim Eiweißzerfall Körper von kleinem Molekulargewicht, aber von äußerst starker physiologischer Wrkg. entstehen können. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **178**. 214—36. 24/1. 1920. [13/8. 1919.] Lemberg, Univ.-Inst. f. exper. Pharmakol.) ARON.

L. Popielski, *β-Imidazolyläthylamin und die Organextrakte. Zweiter Teil: Einfluß der Säuren auf die die Magensaftsekretion erregende Wirkung der Organextrakte.* (1. Teil vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **178**. 214; vorst. Ref.) Mit aufgekochtem Magensaft versetzter Darmextrakt ruft bei subcutaner Injektion ähnlich dem β-Imidazolyläthylamin (β-i) reichliche Magensaftsekretion ohne Folgeerscheinungen anderer Art hervor. Zusatz von Salzsäure, Citronensäure, Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure schmälern die Wrkg. des Extraktes, Trichloressigsäure verstärkt sie. Die Extraktwirkung soll von einem Körper abhängen, der komplizierter ist als β-i, und den Vf. nach seiner Wrkg. „*Gastrin*" nennt. Fünf verschiedene Hypophysenpräparate, *Histidin*, aus dem durch CO_2-Abgabe β-i entsteht, *Tyrosin*, *Erepton*, *p-Oxyphenyläthylamin* und β-Tetanphthylamin (?) sind, subcutan injiziert, bei Hunden ohne Wrkg. auf die Magensaftsekretion, Äthylamin hat eine unbedeutende, menschliches Blutserum in manchen Fällen eine deutliche Sekretionsförderung zur Folge. — Die subcutanen Injektionen von β-i bewirken durch starke Magensaftsekretion eine Austrocknung der Nervenzellen, die sich in Kopfschwindel und Apathie geltend macht. Der Mensch scheint viel stärker auf die Einführung von β-i zu reagieren, als der Hund, dieser wieder mehr, als das Kaninchen. Zu therapeutischen Zwecken darf β-i intravenös nicht eingeführt werden, da dabei ein gefährlicher Kollaps auftreten kann. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **178**. 237—59. 24/1. 1920. [13/8. 1919.] Lemberg, Univ. Inst. f. exper. Pharmakol.) ARON.

Evelyn E. Hewer, *Die funktionellen Beziehungen zwischen Keimdrüsen und anderen Drüsen innerer Sekretion.* (Vorläufige Mitteilung.) In früheren Veröffentlichungen (Journ. of Physiol. **50**. 434. 438) war gezeigt worden, daß bei weißen Ratten eine deutliche Beziehung zwischen der Thymus und den Gonaden, besonders beim männlichen Tiere, besteht. Bei übermäßiger Entw. der Thymus wurde deutliche Entartung der Gonaden beim Männchen und Sterilität beim Weibchen gefunden, bei jungen Tieren Verzögerung der Geschlechtsreife. Verss. mit X-Strahlen hatten keinen deutlichen direkten Einfluß der Thymus auf die Gonaden erkennen lassen, wohl aber nach Bestrahlung der Hoden oder Ovarien Hypertrophie der Thymus und zugleich meist Veränderungen des Pankreas u. der Nebennieren. Die vorliegende Mitteilung bringt in Kürze die Ergebnisse von Verss., bei denen Präparate der Nebennierenkapsel an weiße Ratten verfüttert wurden, um die angedeuteten Beziehungen zwischen Nebenniere und Gonaden direkt zu verfolgen. Bei anscheinend völligem Wohlbefinden trat meist Haarausfall ein. Die Thymus zeigte makroskopisch keine ständige Veränderung, mikroskopisch ungewöhnlichen Gefäßreichtum bei sonst n. Beschaffenheit, Pankreas zuweilen Hypertrophie der LANGERHANSschen Inseln, Nebennieren keine histologischen Veränderungen des Marks, dagegen in der Kapsel, besonders im retikularen Teil, ungewöhnlichen Gefäßreichtum, im Glomeruliteil große Zwischenräume

zwischen den Zellen, Blut und Zerfallsprodd. enthaltend, Zeichen des Zerfalls in beiden äußeren Schichten. Die Hoden (das weibliche Material ist noch nicht u. Mkr. untersucht) zeigten sehr ausgesprochene Entartungszeichen, im Grade anscheinend abhängig von der Dauer der Behandlung, sehr ähnlich den bei Behandlung mit X-Strahlen früher beobachteten. Milz und Leber waren normal. — In einer anderen Versuchsreihe bedingte die Fütterung mit getrockneter Nebennierenkapsel eine Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit; je nach dem Alter der Tiere bei Beginn der Behandlung äußerte sich dieser Einfluß in Verzögerung (Alter ca. $4^1/_2$ Wochen) oder Beschleunigung (Alter 3—$3^1/_2$ oder $5^1/_2$ Wochen) des Wachstums. Verss. über die Vermehrungsmöglichkeit so behandelter Tiere sind noch im Gange. (Brit. Medical Journal **1920**. 293. 28/2. London [Royal Free Hospital] School of Medicine for women.) Spiegel.

L. Borchardt, *Über die allgemeinen Grundlagen organotherapeutischer Wirkungen.* Allgemeine Betrachtungen über die Bedeutung der Organotherapie für die Behandlung des Myxödems, der Addisonschen Krankheit, des Diabetes usw. (Therap. Monatsh. **34**. 97—101. Febr.) Joachimoglu.

Curt Froboese, *Gegen die Anwendung von Nirvanol.* Vf. warnt auf Grund von Selbstverss. vor der Anwendung von Nirvanol. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 186. 12/2. Charlottenburg.) Borinski.

Gustav Spiess, *Heilung eines Falles von Meningitis nach endonasaler Operation eines Hypophysentumors durch Trypaflavininfusionen.* Durch intravenöse Trypaflavininjektionen wurde ein Fall von schwerer Meningitis zur Heilung gebracht. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 207—9. 19/2. Frankfurt a. M.) Borinski.

H. P. Kaufmann, *Über neue therapeutisch wertvolle Aluminiumverbindungen.* (Vgl. Berl. klin. Wchschr. **56**. 204; C. **1919**. II. 707.) Zur Bekämpfung der *Oxyuriasis* empfiehlt Vf. ein durch Einw. von Benzoesäure auf basisches Aluminiumacetat hergestelltes Präparat, das unter dem Namen „*Oxymors*" hergestellt wird (vgl. D.R.P. 313606; C. **1919**. IV. 604). Es stellt ein swl., fast geschmack- und geruchloses, weißes, luftbeständiges Pulver dar, das den Magen unzers. passiert und tief in den Darm eindringt, wo seine Komponenten zur Wrkg. kommen. Neben der Behandlung per os werden Klysmen von *milchsaurem Aluminium* empfohlen. Als Analsalbe wird eine salbenförmige Zubereitung empfohlen, die aus einer Grundlage besteht, der Oxymors u. p-Dichlorbenzol zugesetzt sind. Hersteller der genannten Präparate sind die „Chemischen Werke Rudolstadt". (Berl. klin. Wchschr. **57**. 183—84. 23/2. Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) Borinski.

Richard Rahner, *Die Therapie der Oxyuriasis.* Bericht über günstige Erfahrungen mit der von Kaufmann (vgl. Berl. klin. Wchschr. **57**. 183; vorsteh. Ref.) empfohlenen Behandlungsweise. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 184—85. 23/2. Gaggenau.) Borinski.

E. Galewsky, *Zwei Jahre Silbersalvarsantherapie.* Vf. fast seine auf Grund umfangreicher praktischer Verss. gewonnenen Erfahrungen im wesentlichen folgendermaßen zusammen: Das Silbersalvarsannatrium ist das stärkste bisher bekannte Salvarsanpräparat. Es eignet sich in erster Reihe für die Frühbehandlung, insbesondere die sogen. Abortivbehandlung der seronegativen, aber auch der seropositiven Frühlues. Es wirkt aber auch ausgezeichnet bei allen anderen Formen der Syphilis. Frühe Formen der Tabes, Gefäßerkrankungen und cerebrale Lues bedürfen besonderer Vorsicht bei der Behandlung. Von allen bisher erprobten Salvarsanpräparaten scheint das Silbersalvarsannatrium die wenigsten Nebenerscheinungen hervorzurufen. (Münch. med. Wchschr. **67**. 124—27. 30/1. Dresden.) Borinski.

F. Sioli, *Über die Behandlung der progressiven Paralyse mit Silbersalvarsan und Sulfoxylat.* Silbersalvarsan u. Sulfoxylat haben bei Paralytikern in verhältnis-

mäßig zahlreichen Fällen weitgehende Besserung bewirkt. Bedingung für den Erfolg ist, daß es sich nicht um zu alte Fälle handelt u. daß die Behandlung energisch und andauernd durchgeführt wird. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 205—7. 19/2. Bonn, Provinzialheil- u. Pflegeanstalt.) Borinski.

Hans Roderburg, *Über intravenöse Strophanthintherapie.* Die intravenöse Strophanthintherapie ist angezeigt bei der akuten, subakuten u. chronischen Form der Herzinsuffizienz leichten Grades, eignet sich aber nicht zur Bekämpfung der als Folge akuter Infektionskrankheiten auftretenden Kreislaufschwäche. Der Digitalistherapie ist sie überlegen. Durch Strophanthin nicht beeinflußbare gewisse Fälle von nicht renal bedingter Hydropsie können nur durch Anwendung von Theobrominpräparaten entwässert werden. Die Injektionen sind völlig unschädlich und gefahrlos, auch bei exzessiver Blutdrucksteigerung, selbst bei den Endstadien der chronischen Nephritis. (Münch. med. Wchschr. **67**. 152—55. 6/2. Mülheim-Ruhr, Innere Abteil. d. St. Marienhospitals.) Borinski.

E. Impens, *Über Tenosin.* Vf. hat im Tiervers. die blutdrucksteigernde Wrkg. des Tenosins und der Secacornins verglichen. Es wurde festgestellt, daß die Tenosinkurven denjenigen des Secacornins täuschend ähnlich sind. Sie beweisen im Zusammenhang mit anderen Verss., daß von dem Tenosin derselbe therapeutische Effekt erwartet werden kann wie von den Mutterkornpräparaten. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 183—84. 12/2. Elberfeld.) Borinski.

H. Boruttau, *„Siccostypt", ein Präparat aus Hirtentäschelkraut. Hämostypticum und Uterinum von konstantem Wirkungswert.* Als Ersatz für die fehlenden Secale- und Hydrastispräparate gelangt unter dem Namen „Siccostypt" ein Fluidextrakt von Hirtentäschelkraut in den Handel. Das Präparat hat sich als Hämostypticum u. Uterinum in der Praxis gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 210—11. 19/2. Berlin.) Borinski.

E. O. Rasser, *Bleivergiftungen.* Es werden Vergiftungsfälle mitgeteilt, die auf bleihaltige Anstriche und Tapetenfarben zurückzuführen waren. (Chem.-techn. Wchschr. **3**. 335—36. 17/11. 1919.) Pflücke.

Vergiftung *mit Eucalyptusöl.* Im Anschluß an die Mitteilung von Auerbach (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1165; C. **1919**. III. 1074) wird auf einen Vergiftungsfall mit Eucalyptusöl im Jahre 1918 in einem Landorte Württembergs hingewiesen, das sich nach genauer Unters. als ein auf die Konstanten des Öles von Eucalyptus globulus eingestelltes Kunstprod. aus 6% A., ca. $^1/_3$ Campher mit etwas Borneol (campherhaltige Campherölfraktion) und Abfallterpenen erwies. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **59**. 972. 9/12. 1919.) Manz.

Hans Curschmann, *Über Bleiintoxikation nach Steckschuß und die Gefahren ihrer operativen Behandlung.* In einem Falle von Steckschuß beobachtete Vf. eine Bleivergiftung mit Symptomen seitens der Nieren, des Magendarmkanals und der peripheren Nerven. Ferner wurden beobachtet Bleisaum und sekundäre Anämie mit granulierten Erythrocyten. Die operative Entfernung des Geschosses rief Encephalitis saturnina hervor, die schnell zum Tode führte. (Therap. Monatsh. **34**. 108—111. Febr.) Joachimoglu.

G. Abelsdorff, *Vorübergehende Erblindung mit Augenmuskellähmung nach Kohlenoxydvergiftung.* Als Folge einer Kohlenoxydvergiftung wurde in dem beschriebenen Fall eine erhebliche Herabsetzung der Sehschärfe mit konzentrischer Gesichtsfeldeinengung beobachtet. Die Erscheinungen gingen nach einiger Zeit wieder zurück. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 210. 19/2. Berlin.) Borinski.

Grace Mackinnon, *Idiosynkrasie gegen Chinin.* Eine Frau, die früher bei innerlicher Applikation wiederholt Überempfindlichkeit gegen Chinin gezeigt hatte, wurde nach Behandlung des Zahnfleisches mit einer Chininlsg. schwer krank. Zwei Stdn. danach bekam sie Schwindel und Erbrechen. Die Lippen und das

Kinn waren angeschwollen u. erinnerten an Herpes. Nach einigen Tagen Heilung. (Brit. Medical Journal **1920**. 258. 21/2.) Joachimoglu.

H. Muir Evans, *Das Gift des Dornhaifisches.* Ein Fischer, der am Daumen von einem Hai (Acanthias vulgaris) gestochen wurde, bekam bald danach eine Schwellung und Ödem der Hand, des Vorderarmes und der Brust. Diese Erscheinungen gingen ungefähr nach 7 Tagen vollständig zurück. Die auf dem Rücken des Fisches an den Dornen befindlichen Drüsen wurden histologisch untersucht; über die Natur des Giftes konnten weiter keine Befunde erhoben werden. (Brit. Medical. Journal **1920**. 287—88. 28/2.) Joachimoglu.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Josef Wilmers, *Chemische Reizung und chemische Kontraktur des quergestreiften Muskels.* Bei der Theorie der Muskelreizung wird angenommen, daß zwischen Reiz und mechanischem Vorgang ein chemischer Vorgang eingeschaltet ist, welcher seinerseits durch einen physikalischen Prozeß die Verkürzung bedingt. Es sollte daher untersucht werden, ob es dem Muskel zugeführte kontrakturerregende Substanzen gibt, welche wirklich auf die kontraktilen Elemente unmittelbar wirken und nicht etwa auf dem Umweg über einen Erregungsprozeß die Kontraktur bedingen. — Lsgg., bezw. Dämpfe, welche glatte Kontrakturen ohne aufgesetzte fibrilläre Zuckungen bewirken, üben ihren Einfluß nur auf den eintauchenden Teil des Muskels aus (Säuren, Laugen, Alkohole, Chloroform, Froschsekret und Galle). Es wird hieraus geschlossen, daß diese Substanzen ohne Zwischenschaltung eines Erregungsvorganges unmittelbar auf die kontraktilen Elemente wirken. Eine Reihe anderer Substanzen dagegen (wie isotonische Na-Oxalatlsg., Natriumphosphatlsg.) erzeugen beim partiellen Eintauchen eines Muskelteiles fibrilläre Zuckungen auch des nicht eintauchenden Teiles oder wie zehnfache Ringerlsg., Natriumcitratlsg. und Na_2SO_4-Lsg. neben fibrillären Zuckungen Kontrakturen; diese rufen einen richtigen Erregungsvorgang im Muskel hervor. (Pflügers Arch. d. Physiol. **178**. 193—213. 24/1. 1920. [8/8. 1919.] Frankfurt a. M. Inst. f. animal. Physiol.) Aron.

Robert Mc Carrison, *Die Entstehung des Ödems bei Beri-Beri.* Bei jungen Tauben, die nach entsprechender Ernährung Beri-Beri bekamen, wurden Ödeme und gleichzeitig eine Vergrößerung der Nebennieren beobachtet. Nach dem Verf. von **Folin, Cannon** u. **Dennis** (Journ. Biol. Chem. **13**. 477; C. **1913**. I. 965) wurde der Adrenalingehalt der Nebennieren bestimmt u. gefunden, daß er bei den kranken Tieren erheblich erhöht war. Mangel an Vitaminen führt demnach zu einer Vermehrung des Adrenalins, was mit der Entstehung der Ödeme in Zusammenhang gebracht wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **91**. 103—10. Jan. 1920. [19/6. 1919].) Joachimoglu.

L. Ruzicka, *Die Grundlagen der Geruchschemie.* Eine konsequente Einteilung der *Gerüche* in Klassen auf chemischer Grundlage, so daß jede Geruchsart auf eine bestimmte Klasse chemischer Verbb. beschränkt wäre, ist unmöglich. Als *Riechstoff* ist ein Körper zu definieren, der in der Luft l. ist und mit Substanzen der Riechschleimhaut eine chemische Rk. eingeht, die den Riechnerv anregt. Analog der Anschauung der Chemotherapie muß man „*Osmoceptoren*" in der Nasenschleimhaut annehmen. Die „*osmophoren Gruppen*" sind hauptsächlich: —OH, —CHO, —CO, —COOR, $-C{\equiv}N$, $-NO_2$, $-N_3$. Die Annahme der Rk. zwischen den osmophoren Gruppen des Riechstoffs und der Osmoceptoren der Nasenschleimhaut erlaubt die einheitliche Erklärung der Ermüdungserscheinungen u. des Geruchsumschlags. Für die Geruchsart ist am wichtigsten das Skelett des Riechstoffs, durch die Art der Rk. der osmophoren Gruppen mit verschiedenen Osmoceptoren wird in der Regel lediglich die Geruchsnuance bedingt. Die Unempfindlichkeit oder Überempfindlichkeit mancher Personen gegenüber gewissen Riech-

stoffen ist auf das Nichtvorhandensein oder Vorhandensein bestimmter „Acceptoren" zurückzuführen. Da es sich bei den Riechstoffen um unwägbare Mengen handelt, sind über ihre Veränderung im Organismus nur unsichere Aufschlüsse auf indirektem Wege zu erzielen. (Chem.-Ztg. **44**. 93—94. 31/1. 129—31. 12/2. Zürich.) JUNG.

Yrjö Renqvist, *Über den Geschmack*. Das Geschmackssystem wird von den Geschmackskörperchen mit allen ihren Teilen und der Geschmacksfl. oder Geschmackslsg. gebildet. Es ist ein heterogenes System, in dem die eine Phase von den kolloidalen, protoplasmatischen Geschmackszellen oder Geschmacksnervenendigungen, die andere von der Geschmacksfl. oder Geschmackslsg. gebildet wird. In dem Geschmackssystem finden vorzugsweise Umwandlungen von Oberflächen- und elektrischer Energie statt. — Gleich starken Geschmacksempfindungen müssen gleich große, an dem Geschmacksorgane adsorbierte Mengen des zu schmeckenden Stoffes entsprechen. Die Schwellenkonz. des Geschmacks bei Alkalisalzen ist eine additive Funktion der inversen Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen. Die Schwellenkonz. für $BaCl_2$ u. $CaCl_2$ ist viel niedriger als die der Alkalisalze, für $AlCl_3$ ist die Konz. am niedrigsten. Die Wertigkeit hat hier also eine entscheidende Bedeutung, was für die Auffassung vom Suspensionscharakter des Adsorbens des Geschmackssystems spricht. Für die verschiedenen Elektrolyte haben beim Schwellenwert des Geschmacks außer der Adsorptionsgeschwindigkeit auch elektrische Erscheinungen eine Bedeutung. Die Annahme, daß der adäquate Reiz der Geschmacksempfindung ein Adsorptionsvorgang ist, erklärt sowohl die Schwellenempfindung des Geschmacks bei homologen und isomeren Verbb. wie die Unterschiedsschwelle des Geschmacks. — Experimentelle Unterss. bestätigen die Genauigkeit einer Ableitung, aus welcher hervorgeht, daß die Geschmacksempfindung um so länger andauert, je größer die Konz. der zu schmeckenden Substanz und je kleiner ihre Schwellenkonz. ist, je langsamer die Substanz diffundiert, u. je größer ihr Adsorptionsexponent ist. — Es folgen Betrachtungen über die Qualitäten des Geschmacks, ihr Wechsel bei verschiedenen Konz. von Elektrolyten und ihre Beziehungen zu den von dem Elektrolyten im Geschmackssystem erzeugten Potentialdifferenzen. Wenn man die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen eines einwertigen Elektrolyten u. seine Konz. kennt, so ist es mit einer gewissen Exaktheit möglich, die von ihm hervorgerufene Geschmacksqualität zu schätzen. Die „Kompensation des Geschmacks" ist eine peripherische Erscheinung, die im Geschmackssystem stattfindet; der „bittere" Geschmack ist nicht zu kompensieren. Als „Grundgeschmäcke", aus denen ähnlich wie nach der YOUNG-HELMHOLTZschen Farbentheorie aus drei Grundfarben alle Farbenempfindungen, alle Geschmacksqualitäten hergeleitet werden können, werden gewählt: süß, salzig und sauer. (Skand. Arch. f. Physiol. **38**. 97—201. [15/9. 1918]. Helsingfors Physiol. Univ. Inst.) ARON.

G. Apitz, *Über rhythmische Kontraktionen an überlebenden Arterien*. In einer 0,04% $NaHCO_3$ enthaltenden Ringerlsg. führen isolierte Gefäßstreifen aus der Carotis des Pferdes rhythmische Bewegungen aus, welche bei niedrigerem Gehalt an $NaHCO_3$ nicht auftreten. Zufuhr von O_2 begünstigt die Dauer, die Intensität und die Regelmäßigkeit der Bewegungen, ist aber nicht absolut notwendig. Fördernd wirkt auch vorherige Dehnung des Arterienpräparates. Der Verlauf der rhythmischen Bewegungen ist auch bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen nicht ganz gleichmäßig, im wesentlichen konnten zwei verschiedene Formen festgestellt werden. Substanzen, welche Gefäßkontraktionen hervorrufen, z. B. Adrenalin, begünstigen das Auftreten rhythmischer Bewegungen in Ringerlsgg., in denen an u. für sich dieselben nicht auftreten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **85**. 256—70. 23/1. Halle a. S., Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Henning, *Optische Versuche an Vögeln und Schildkröten über die Be-*

deutung der roten Ölkugeln im Auge. Die Bedeutung der roten Ölkugeln im Sauropsidenauge liegt darin, daß alle Lebewesen im roten Lichte besser durch den Dunst, durch trübe Medien, Nebel und Fll. hindurchsehen; sie gewährleisten eine beträchtlich weitere Fernsicht, sowie ein deutlicheres Sehen unter solchen Umständen. Verschiedene Verss. an zahlreichen Vogelarten belegen, daß diese infolge ihrer roten und gelben Ölkugeln dem Menschen im Sehen unter den genannten Bedingungen überlegen sind. Zur Saurierzeit war die feuchtwarme Atmosphäre reicher an Wasserdunst; aus diesen optischen Verhältnissen erklärt sich sowohl der merkwürdige Akkommodationsmechanismus des Sauropsidenauges als die Differenzierung der roten und gelben Ölkugeln, welche unter derartigen atmosphärischen Umständen das Licht viel besser ausnutzen. Nach der Eiszeit entfärbten sich bei manchen Arten die Ölkugeln, woraus sich die farblosen Ölkugeln der Eidechsen, der Amphibien usw. erklären. — Der gelbe Fleck im menschlichen Auge dient derselben Funktion wie die roten und gelben Ölkugeln im Sauropsidenauge. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **178**. 91—123. 24/1. 1920. [8/8. 1919.] Frankfurt a. M. Psychol. Univ.-Inst.) ARON.

C. R. Marshall, *Einige Bedingungen, durch welche die Reaktionsgeschwindigkeit des Natriumnitrits auf Blut beeinflußt wird.* Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf Blut tritt ein Farbenwechsel infolge der B. von Methämoglobin ein, wobei sich nach einiger Zeit eine Absorptionsbande im Rot zeigt. Die Geschwindigkeit des Auftretens dieser Bande hängt von vielen Umständen ab. Es wurde daher der Einfluß der Konz. des Blutes, des Natriumnitrits, von Serum und von NaOH bei Zimmertemp. auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe eines HÜFNERschen Spektrophotometers untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt mit steigender Konz. des Blutes sowie auf einen Zusatz von Blutserum, während sie mit steigender Nitritkonz. und fallender NaOH-Konz. zunimmt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **39** 149—56. 20/10. [5/5.] 1919.) J. MEYER.

Curt Staeckert, *Muskelrheumatismus und Eosinophilie.* Eine Nachprüfung der Unterss. von BITTORF (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 354; C. **1919**. I. 974), die in vollem Umfange bestätigt werden. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 178—79. 12/2. Bernburg a. S., Kreiskrankenhaus.) BORINSKI.

Le Fèvre de Arric, *Wirkung der kolloidalen Metalle auf das Staphylotoxin und das Staphylolysin.* Kolloidales Ag, Au, Pt sind wirkungslos auf Staphylotoxin. Kolloidales Fe und noch mehr kolloidales Mn setzen die Giftwrkg. herab. Kolloidales Ag vermehrt die hämolytische Wrkg. des Staphylokokkenlysins im Reagensglas, da es selbst hämolytisch wirkt. Au ist ganz, Pt u. Fe sind beinahe wirkungslos, kolloidales Mn verzögert deutlich die Hämolyse. (C. r. soc. de biologie **82**. 1331—33. 20/12.* 1919. Brüssel, Therap. Univ.-Inst.) ARON.

L. Launoy und **Lévy-Bruhl**, *Wirkung des Serums mit dem Bacillus pyocyaneus infizierter Tiere auf die Protease dieses Bacteriums.* Im Verlauf experimenteller Infektion von Kaninchen und Meerschweinchen mit verschiedenen deutlich proteolytisch wirkenden Arten von Bacillus pyocyaneus wird festgestellt, daß die antitryptische Kraft des Serums beim Kaninchen unverändert bleibt, beim Meerschweinchen ein wenig zunimmt, daß das Serum beider Tierarten nach der Infektion keine spezifische Antiprotease enthält, und daß diese gleichen Seren eine sehr ausgesprochene Agglutinationskraft auf den betreffenden Antigenstamm (in Verdünnung 1 : 1000) besitzen. (C. r. soc. de biologie **82**. 1274—76. 6/12.* 1919.) ARON.

William B. Leishman, *Die Ergebnisse der Schutzimpfung gegen Influenza in der Heimatarmee in den Jahren 1918—1919.* Zur prophylaktischen Impfung wurde ein Impfstoff benutzt, der in 1 ccm 60 Millionen Influenzabacillen, 80 Millionen Streptokokken u. 200 Millionen Pneumokokken enthielt. Die Stämme waren frisch

von Kranken gezüchtet. Von dem Impfstoff wurden erst 0,5 ccm u. nach 10 Tagen 1 ccm injiziert. Statistisch ließ sich feststellen, daß bei den Geimpften (15624) die Morbidität 14,1, die Zahl der Lungenkomplikationen 1,6 und die Mortalität 0,12‰ betrug. Bei den nicht Geimpften betrugen die entsprechenden Zahlen 47,3, 13,3 u. 2,25‰. Bei den beobachteten Epidemien konnte die Erfahrung gemacht werden, daß der PFEIFFERsche Bacillus ätiologisch eine große Rolle spielt. In Anbetracht dieser Tatsache empfiehlt es sich, die Zahl der Influenzabacillen im Impfstoff von 60 Millionen auf 400 Millionen pro ccm zu erhöhen. Vf. ist in seinen Schlußfolgerungen sehr vorsichtig, weist aber darauf hin, daß die erhaltenen Resultate ermutigend sind und gezeigt haben, daß durch die Impfung zwar ein verhältnismäßig geringer Schutz erzielt wird, daß aber die Zahl der Lungenkomplikationen stark vermindert wird. (Brit. Medical Journal **1920**. 214 bis 215. 14/2.) JOACHIMOGLU.

Karl Zieler, *Erfolgreiche Behandlung eines Falles von chronischem Nasenrotz mittels Autovaccine.* Vf. hat bereits vor FISCHER (vgl. Dtsch. med. Wchschr. **46**. 73; C. **1920**. I. 350) einen Fall von chronischem Rotz durch Behandlung mit Autovaccine geheilt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 209—10. 19/2. Würzburg, Univ.-Klinik f. Hautkrankh.) BORINSKI.

W. H. Wynn, *Prophylaktische Impfung gegen Influenza.* Vf. erhielt mit einem Impfstoff, der pro Dosi je 100 Millionen Influenzabacillen, Streptokokken u. Pneumokokken enthielt, günstige Resultate. Es empfiehlt sich, nach Applikation dieser Dosis eine Woche später je 200 Millionen der genannten Mikroorganismen zu injizieren. Der Impfstoff des englischen Wohlfahrtsministeriums, der 400 Millionen Influenzabacillen, 80 Millionen Streptokokken und 200 Millionen Pneumokokken enthält, kann ebenfalls angewandt werden, obwohl er zu wenig Streptokokken aufweist. Personen, die der Infektion zu sehr ausgesetzt sind, müssen große Dosen dieses Impfstoffs oder einen Impfstoff mit stärkerem Bakteriengehalt bekommen. (Brit. Medical Journal **1920**. 254—55. 21/2.) JOAHIMOGLU.

A. E. Gow, *Intravenöse Eiweißtherapie.* Ein aus Bacterium Coli hergestellter Impfstoff wurde bei Arthritis, Sepsis und Infektion durch Colibacillen mit Erfolg angewandt, wobei Vf. darauf hinweist, daß diese Therapie nicht ausschließlich angewandt werden soll, sondern nur als Hilfsmittel neben anderen therapeutischen Maßnahmen angesehen werden muß. (Brit. Medical Journal **1920**. 284 bis 287. 28/2.) JOACHIMOGLU.

H. J. B. Fry, *Die Behandlung septischer Infektionen durch Transfusion von Blut immunisierter Menschen.* Patienten mit leichten Krankheiten (frei von Malaria, Syphilis, fieberhaften Affektionen usw.) wurde ein aus Streptokokken u. Staphylokokken hergestellter Impfstoff in Abständen von 5 Tagen injiziert. Das Blut der dadurch immunisierten Menschen wurde durch Transfusion in 9 Fällen septischer Erkrankungen therapeutisch angewandt. Die Erfolge waren gering. (Brit. Medical Journal **1920**. 290—92. 28/2.) JOACHIMOGLU.

Hans Beumer und **Carl Iseke**, *Der Kreatin-Kreatininstoffwechsel bei Myxödem und Gesunden unter Einwirkung von Thyreoidin.* Vff. haben im Gegensatz zu ROSE sehr häufig bei Kindern im Alter von 3 Monaten bis 15 Jahren, selbst in Fällen, wo Krankheitserscheinungen eine vermehrte Einschmelzung von Körpergewebe als sicher annehmen ließen, die Abwesenheit von Kreatin im Harn festgestellt. Sie berichten über den Einfluß von Thyreoidin auf ein 13jähriges weibliches Myxödem. Die Schilddrüsensubstanz bewirkte eine außerordentlich starke Kreatinausscheidung, die darauf zurückgeführt wird, daß in dem behandelten Organismus eine Einschmelzung von Köpereiweiß stattfindet. Versuche, die an stoffwechselgesunden Kindern ausgeführt wurden, zeigten, daß bei prinzipiell gleicher Wrkg. des Thyreoidins ein Unterschied, bezgl. Intensität und Dauer bei Gesunden und

Myxödematösen vorhanden ist. Das Myxödem wird stärker u. andauernder beeinflußt als der gesunde Organismus. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 178—81. 23/2. Düsseldorf, Akad. Klinik f. Kinderheilk.) Borinski.

R. Courrier, *Über das Vorhandensein einer Epididymissekretion bei der überwinternden Fledermaus und ihre Bedeutung.* Die Sekretion der Epididymis (Nebenhoden) dient nicht dazu, die Spermatozoen, welche von ihrer normalen Ernährung abgeschnitten sind, mit Nährmaterial zu versehen, sondern wird wahrscheinlich durch die innersekretorische Tätigkeit dieses Organs bedingt. (C. r. soc. de biologie **83**. 67—69. 24/1. [9/1.*] Straßburg, Histolog. Inst.) Aron.

W. H. Hoffmann, *Gelbfieber, die neueste Spirochätenkrankheit.* Eine kurze Beschreibung des Gelbfiebers, bzgl. seiner Entstehung, Verbreitung und Bekämpfung. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 174—76. 12/2. Wilhelmshaven.) Borinski.

6. Agrikulturchemie.

J. Schroeder, *Denkschrift bezüglich der experimentellen Originalforschungen der chemischen Abteilung des nationalen Instituts für Ackerbau von 1907—1917.* Bericht über die Unterss. betr. die Bodenverhältnisse von Uruguay, Verss. über Anbau von Futterpflanzen, Verwertung von Abfällen als Futter- und Düngemittel und Prüfung der Gründungsmöglichkeit neuer Industrien. (Revista del Inst. N. de Agronomia de Montevideo [II.] **2**. 83—137. Juli 1918. Montevideo. Sep. v. Vf.) A. Meyer.

J. Hasenbäumer und **W. Sutthoff**, *Die Schädlichkeit eines Übermaßes an Säuren im Boden.* Ein Boden kann sauer reagieren durch den Gehalt an 1. freien Humussäuren (Moorboden), 2. Mineralsäuren, bedingt durch Oxydation von Schwefelverbindungen oder durch industrielle Abwässer, 3. wasserlöslichen, sauren Salzen, 4. Tonerde und Eisenverbindungen, die durch Kolloide oder bestimmte austauschfähige Substanzen im Boden bei gleichzeitigem Mangel an Kalk absorbiert sind. Durch einseitige Kalidüngung kann der Boden entkalkt werden; dann treten die durch die Säurebildung bedingten Schäden noch stärker hervor. Vf. hat eine Anzahl Böden auf ihren Säuregrad untersucht; dabei bezeichnet ein Säuregrad mg H in 10000 l. 1 Grad ist neutral, bei 100 Grad tritt auf schweren, bei 250 Grad auch bei leichten Böden bereits Schädigung auf; die schädliche Acidität läßt sich durch Kalkung beseitigen, wobei Mergel an Stelle des jetzt schwer zu beschaffenden Ätzkalks treten kann. (Sep. Abdruck aus der Landw. Ztg. für Westfalen und Lippe. Heft **47**. 451. Nov. 1919.) Volhard.

Alfred Gehring, *Die Bodenmüdigkeit.* Die *Bodenmüdigkeit* mancher Pflanzen läßt sich auf das Auftreten tierischer und pflanzlicher Schädlinge zurückführen. Das Auftreten der Bodenmüdigkeit durch die *Einw. von Bakterien* ist auf zwei Gruppen von Bakterien zurückzuführen, von denen die eine, die der Cellulose- u. Pektinvergärer, das Auskeimen der Samen hindert, während die zweite die Wurzelepidermis schädigt. Der Vf. bespricht die Maßnahmen zur Bekämpfung der Bodenmüdigkeit, darunter die Anwendung von CS_2. (Prometheus **31**. 161—63. 21/2.) Jung.

W. Kleberger, *Forschungen auf dem Gebiet des Ölsamenbaues.* Anbauverss. mit Winterraps, Sommerrübsen, Leindotter, Senf, Mohn und Sonnenblumen haben ergeben, daß die Winterölfrüchte, vor allem der Raps, unbedingt den Vorzug verdienen. Sommerölfrüchte sollten nur dort angebaut werden, wo die Winterung aus stichhaltigen Gründen nicht angebaut werden kann, oder ihr Anbau mit Rücksicht auf die vorgeschrittene Jahreszeit unmöglich ist. Setzt man den Fettertrag auf die Flächeneinheit für Winterraps = 100, so ergibt sich für Sommerrübsen nur ein Ertrag von 35,2%. (Ill. Landw. Ztg. **38**. 263—65. 271—73; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 307—10. Aug. 1919. [1918]. Gießen.) Volhard.

O. Lemmermann und **A. Einecke**, *Über den Einfluß einer Beidüngung von Eisenoxyd, bezw. von Kochsalz auf die Wirkung des Kalkstickstoffs, bezw. des schwefel-*

sauren Ammoniaks. Die Wrkg. des Kalkstickstoffs konnte durch eine Beidüngung mit katalytisch wirkendem Eisenoxyd (caput mortuum) nicht verbessert werden. Ebensowenig konnte eine Beigabe von Kochsalz die Wrkg. von Kalkstickstoff und schwefelsaurem Ammoniak erhöhen. Schließlich wurde ein Kalkstickstoff geprüft, der etwa 10% Natron enthielt; es ergab sich kein Unterschied in der Wrkg. von gewöhnlichem und natronhaltigem Kalkstickstoff. (Vgl. C. **1919**. III. 652; IV. 77.) (Mitteilungen der D. L. G. **33**. 754 ff.; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 290—92. Aug. 1919. [1918].) Volhard.

M. Gerlach, *Kaliammoniaksalpeter.* Vergleichende Düngungsverss. zu Zuckerrüben, Kartoffeln, Futterrüben, Gerste und Roggen ergaben für das neu auf dem Markt erschienene Düngesalz eine recht befriedigende Wrkg.; die N-Wrkg. ist der im Natronsalpeter im allgemeinen fast gleichzustellen. (Ill. Landw. Ztg. **38**. 412; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 331—34. Sept. 1919. [1918].) Volhard.

H. G. Söderbaum, *Neue Kalidüngungsversuche.* Als Ersatz für Kalisalz hat man in Schweden versucht, aus Seesalzen Kaliumsalze herzustellen. Diese sog. Marinesalze bestehen der Hauptsache nach aus Chloriden von K, Na und Ca, enthalten manchmal auch Kalkhydrat. Diese Salze haben besser gewirkt als K_2SO_4, der Zusatz von Kalkhydrat erwies sich als förderlich. Auch Kalikalk, hergestellt durch Erhitzen von Feldspat, Kalkstein und Gips, zeigte befriedigende Wrkg.; die Löslichkeit des Kalis in dem fertigen Prod. beträgt ca. 75% des Gehalts an Gesamtkali. (Meddelande No. 177 från Centralanstalten för försoksväsendet på jordbrukssomvådet Kemiska laboriet No. 27; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 334 bis 336. Sept. 1919.) Volhard.

P. Wagner, *Ergebnisse einiger Wiesendüngungsversuche von 10- und 11jähriger Dauer.* Über das K_2O- und P_2O_5-Bedürfnis einer Wiese geben nur mehrjährige Verss. zuverlässigen Aufschluß; der prozentische Gehalt des geernteten Heues an Pflanzennährstoffen gibt dabei wertvolle Aufschlüsse über das Düngerbedürfnis des Bodens. Im allgemeinen kann man annehmen, daß die Wiesen durchweg viel zu wenig K_2O erhalten. (Mitteilungen der D. L. G. **1918**. 429. 444. 458; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 336—48. Sept. 1919. Darmstadt.) Volhard.

W. Mayer, *Ein gärtnerischer Gemüsebau auf Moor.* Moorboden eignete sich vorzüglich zum Gemüsebau, Schwierigkeiten bereiteten nur die Tomaten. Zwischenkulturen von Erbsen zwischen Kohl ließen sich gut durchführen, Bohnen waren dafür weniger geeignet. Kalidüngung brachte besondere Vorteile, Unterschiede zwischen schwefelsaurer Kalimagnesia und Chlorkalium nicht festzustellen. (Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche **36**. 355 bis 364; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 353—54. Sept. 1919. [1918]. Lichterfelde-West.) Volhard.

O. Lemmermann, A. Einecke und **M. Adamczyk,** *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung verschieden starker Düngungen auf Landsorten und hochgezüchtete Getreidesorten.* Die Meinung, daß Landsorten auf ungedüngte Böden den hochgezüchteten Sorten überlegen sind, und daß Hochzuchten eine Düngung besser verwerten, hat keine Bestätigung gefunden. In einzelnen Jahren machten sich zwar bei einzelnen Sorten Unterschiede in dieser Richtung bemerkbar, aber sie waren nicht durchgängig bei allen Sorten und in jedem Jahre vorhanden. Vf. empfiehlt, das Verhalten der verschiedenen Sorten auf ungedüngten Böden mit ganz reinen Rassen weiter zu studieren; dabei müßten die Assimilationsenergie der Wasserdurchströmung und andere physiologische Merkmale berücksichtigt werden. (Vgl. die Arbeit des Vf. über die Ernährungsunterschiede der Leguminosen u. Gramineen, Landw. Vers.-Stat. 1907. (Fühlings Landw.-Ztg. **1918**. 324; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 358—61. Sept. 1919. Berlin.) Volhard.

B. Tacke, *Versuche über die Wirkung verschiedener aus Torf hergestellter Dünge-*

mittel. Man hat versucht, durch Mineralsäuren oder durch oxydationsfördernde Mittel (Eisensalze) den Stickstoff im Torf aufzuschließen und damit wirksam zu machen. Vf. hat mit verschiedenen solchen Präparaten Düngungsversuche gemacht, jedoch ohne jeden Erfolg; es bedurfte der Zufuhr leichtlöslichen Salpeterstickstoffs, um bei Moorhafer überhaupt eine normale Entw. zu erreichen und einen Ernteertrag zu sichern. Der Moorstickstoff hatte weder in natürlicher, noch in „aufgeschlossener" Form irgend etwas für die Stickstoffernährung der Versuchspflanzen geleistet. (Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche **36**. 369—373. 1918. Bremen; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 289—90. August 1919.) Volhard.

O. von Kirchner, *Die durch Pilze verursachten Krankheiten der Heil- und Gewürzpflanzen und ihre Verhütung.* Die durch Pilze hervorgerufenen Schädigungen von Heil- und Gewürzpflanzen, die für die einzelnen Pflanzen nach bisherigen Literaturmitteilungen in einer Liste zusammengestellt sind, stellen sich im wesentlichen dar entweder als von der Kernpilzgattung Sphaerella u. deren Nebenfruchtformen verursachte Blattfleckenkrankheiten, oder durch Rostpilze der Gattungen Puccina, Uromyces u. a. hervorgerufene Rostkrankheiten, ferner durch Pilze der Gattung Erysiphe verursachte Mehltaukrankheiten und den auf die Peronospora u. Plasmopara zurückzufühenden sog. falschen Mehltau. Die zur Bekämpfung von Schmarotzerpilzen sonst angewandte Bespritzung mit Kupfervitriolkalkbrühe oder die Bestäubung mit Schwefel verbietet sich bei Heil- und Gewürzpflanzen, soweit nicht lediglich die Wurzeln oder Wurzelstöcke geerntet werden, durch die dadurch eintretende Beeinträchtigung der Ernte; hingegen kann die Widerstandsfähigkeit der anzubauenden Pflanzen entweder durch Beachtung und Ausnutzung gelegentlich auftretender Rassen oder Einzelpflanzen, die sich durch größere Widerstandsfähigkeit oder wenn möglich Unempfänglichkeit auszeichnen, oder durch geeignete Kulturmaßnahmen, deren Unterlagen im Original ausführlich erörtert werden, gehoben werden. (Heil- u. Gewürz-Pfl. **3**. 153—64. Januar. München.) Manz.

A. Richardsen, *Jungviehaufzuchtversuche mit Chlorcalcium.* Im Anschluß an Milchviehfütterungsversuche (C. **1919**. III. 772) ist geprüft worden, ob sich bei möglichst gleichartigen Gruppen von Jungvieh mit der Viehwage, dem Meßstock und Meßband Unterschiede in der Entwicklung feststellen lassen, wenn Schlemmkreide und Chlorcalcium in entsprechenden Mengen ausgetauscht werden. Die an 24 Stück Jungvieh gewonnenen Unterlagen haben einen nennenswerten Unterschied zwischen Schlemmkreide und Chlorcalcium bezüglich der Lebendgewichtszunahme, der Widerristhöhe und des Röhrbeinumfangs nicht ergeben. (Deutsch. Landw. Presse **45**. 1918. 543—44. Mitt. der D. L. G. **33**. 632—33; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 316—18. Aug. 1919. [1918]. Bonn.) Volhard.

D. Meyer, *Fütterungsversuche mit Chlorcalcium und Schlämmkreide.* Eine Gabe von 100 g Kalz.-Nährlösung mit 13—14 g wasserfreiem Chlorcalcium auf 500 g Lebendgewicht hat den Milchertrag während einer vierwöchigen Versuchsdauer nicht oder so gut wie nicht erhöht. Bei älterem Jungvieh ist ein günstiger Einfluß auf die Lebendgewichtszunahme durch $CaCl_2$ nicht eingetreten. Bei jungen Tieren bis zu 175 kg Lebendgewicht hat die Kalz.-Nährlösung einen günstigen Einfluß ausgeübt. Diese Versuche bedürfen der Wiederholung auf breiter Grundlage, bevor endgültige Schlüsse daraus gezogen werden können. (Landw. Presse **1918**. 587; Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **48**. 361—64. September 1919. Breslau.) Volhard.

Schluß der Redaktion: den 29. März 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. | Nr. 17. (Wiss. Teil.) | 28. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. M. Jaeger, *Über Johan Joachim Becher und seine Beziehungen zu den Niederlanden.* Das Leben (1625—1682) und die Werke des auch als Alchemist und Vorgänger von STAHL bekannten Industriellen werden kurz besprochen, ausführlicher seine geschäftlichen Beziehungen zu den Holländern, unter denen die Bemühungen, aus dem Dünensande durch Schmelzen mit Silber Gold zu gewinnen, einen breiten Platz einnehmen. (Economisch-Historisch Jaarboek **5**. Sep. v. Vf. 80 S. Mai 1919. Groningen.) HARTOGH.

Paul Pfeiffer, *Alfred Werner 1866—1919.* Nachruf und Würdigung der Arbeiten WERNERs über Strukturchemie. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 37—39. 10/2. [14/1.].) JUNG.

Ferdinand Viktor Kallab †. Nachruf. (Chem.-Ztg. **44**. 157. 21/2.) JUNG.

Fr. Bürki, *Ein neuer Versuch zur Demonstration der geringen Masse eines Wasserstoffatoms.* ANNHEIM gibt eine Methode zur Demonstration der geringen Masse des H-Atoms, die auf dem starken Färbevermögen von Fuchsin u. Cyanin beruht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 1151). Mit Vorteil verwendet man auch die in sehr verd. Lsgg. oft noch nachweisbare Fluorescenz gewisser Stoffe. Durch Lösen von 0,4 mg. *Fluorescein* in 10 l W. erhält man eine Lsg., die durch eine Spur Alkali zur Ausstrahlung eines deutlich sichtbaren Fluorescenzlichtes gebracht wird. $^1/_2$ ccm dieser Lsg. wird in ein enges, dünnwandiges Glasröhrchen gebracht und einem intensiven Lichtkegel von oben nach unten ausgesetzt. Die gelbgrüne Fluorescenz ist im verdunkelten Raume auf weite Entfernung sichtbar. In 0,5 ccm sind enthalten 0,00002 mg Fluorescein oder 0,0007 Millionstel g H. 1 At. H hat also höchstenfalls eine M. von 6.10^{-11} g. Dieser Wert ist gegenüber dem heute angenommenen Werte von $1,66 \cdot 10^{-24}$ g viel zu hoch. (Helv. chim. Acta **2**. 703—4. 1/12. [6/10.] 1919. Basel, physikal.-chem. Anstalt der Univ.) SCHÖNFELD.

A. Berthoud, *Das Gefüge der Atome.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **1**. 473—96. Nov. [7/9.*] 1919. — C. **1920**. I. 189.) RÜHLE.

G. Urbain, *Das Problem der Komplexe in der anorganischen Chemie.* Zusammenfassender Vortrag über die komplexen Salze mit besonderer Berücksichtigung der WERNERschen Koordinationstheorie. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 81 bis 94. 20/1. 1920. [5/12. 1919.] Vortrag vor der Société Chimique de France.) J. MEYER.

Arthur H. Compton, *Die nichtmolekulare Struktur der festen Stoffe.* In den festen Stoffen ist der Molekülverband aufgehoben, indem die Lage eines Atoms durch die anderen Atome so bestimmt ist, daß dieses Atom sowohl zu dem einen, wie auch zu anderen Molekülen gehören kann. Die Hypothese von dieser Anordnung der Atome wird durch die X-Strahlenanalyse bestätigt. Krystalle besitzen also keine molekulare Struktur. Jedes Atom in einem festen Stoffe oszilliert um eine Gleichgewichtslage. Dafür spricht die Abhängigkeit der Krystallform von der chemischen Zus., eine Betrachtung des DULONG-PETITschen Gesetzes, die Natur der Kohäsion und das Verhalten der X-Strahlen in gewissen Krystallen. Aus diesen Tatsachen und aus den Beziehungen zwischen den FF. und den atomaren Bildungswärmen der Stoffe geht hervor, daß die Kräfte, welche die Atome in den Gleichgewichtslagen halten, von derselben Natur und Größenordnung sind wie die-

jenigen, welche ein chemisches Molekül zusammenhalten. Die Atome in den festen Stoffen liegen so dicht zusammen, daß sie sich oft berühren. Ein Atom kann daher nur äußerst kurze Zeit mit anderen in Berührung bleiben. Es wird dann gezeigt, daß ein Atom in festen Stoffen drei Freiheitsgrade besitzt, und daß es alle Atome in seiner Nachbarschaft gleich stark anziehen muß. Die Atome in festen Stoffen sind so durcheinander gemischt, daß von besonderen Molekülen nicht mehr gesprochen werden kann. Es ergibt sich demnach, daß feste Stoffe keine molekulare Struktur besitzen. (Journ. Franklin Inst. **185**. 745—74. Juni. 1918. [25/7. 1914.] Unters.-Lab. der Westinghouse Lamp Company.) J. Meyer.

Hawksworth Collins, *Mathematischer Beweis, daß die Atomgewichte mit O = 16 ganze Zahlen sind.* Durch Anwendung der Wahrscheinlichkeits- und Fehlerrechnung sucht Vf. zu zeigen, daß die Atomgewichte mit O = 16 ganze Zahlen sein müssen. Der Grund, aus dem Cl kein ganzzahliges Atomgewicht besitzt, soll später aufgedeckt werden. In den größeren Atomgewichten müssen beträchtliche Fehler enthalten sein. (Chem. News **119**. 247—48. 28/11. 1919.) J. Meyer.

Wilder D. Bancroft, *Grundlinien der Kolloidchemie. II. Adsorption aus Lösungen und Vereinigung.* (I. vgl. Journ. Franklin Inst. **185**. 29; C. **1920**. I. 601.) An der Hand der umfangreichen Literatur werden die Erscheinungen der Adsorption von Lsgg. durch feste Stoffe dargelegt. Ferner wird die Adsorptionsisotherme besprochen, die anomale und die negative Adsorption, das Adsorptionsgleichgewicht, die Adsorption verschiedener gelöster Stoffe, die Adsorption von Lsgg. durch Fll., der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Adsorption, die Brownsche Bewegung, die freiwillige Vereinigung von Flüssigkeitströpfchen, die Vereinigung von festen Stoffen und die Plastizität. (Journ. Franklin Inst. **185**. 199—230. Februar 1918. Cornell-University.) J. Meyer.

Wilder D. Bancroft, *Grundlinien der Kolloidchemie. III. Darstellung kolloidaler Lösungen.* (II. vgl. Journ. Frankin Inst. **185**. 199; vorst. Ref.) Unter eingehender Berücksichtigung der Literatur werden die verschiedenen Typen der Peptisation nebst ihrer Theorie erörtert. Die Kondensations- und Dispersionsmethoden werden besprochen. Die Kondensationsmethoden werden in solche eingeteilt, bei denen die Stabilität der kolloiden Lsg. auf die Ggw. von stark adsorbierten Stoffen oder auf die geringe Konz. von agglomerierenden Substanzen zurückzuführen ist. Zu den Dispersionsmethoden werden solche gezählt, bei denen die Zerteilung durch die Entfernung eines agglomerierenden Stoffs oder durch das Hinzufügen eines peptisierenden Agenzes bewirkt wird, ferner die mechanischen, elektrischen und elektrochemischen Methoden. (Journ. Franklin Inst. **185**. 373 bis 387. März 1918. Cornell-University.) J. Meyer.

D. J. Hissink, *Über die Brownsche Bewegung im Zusammenhang mit dem Mechanismus des Ausflockungsprozesses.* Es wird auf eine unrichtige Auffassung von Henri (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 62; C. **1908**. II. 1845) der Verlangsamung der Brownschen Bewegung nach Zusatz einer koagulierenden Substanz hingewiesen. (Chem. Weekblad **16**. 20—21. 4/1. 1919.) Schönfeld.

James William Mc Bain, Mary Evelyn Laing und Alan Francis Titley, *Kolloidale Elektrolyte: Seifenlösungen als ein Typus.* Die früher von Mc Bain (Ztschr. f. physik. Ch. **76**. 179; C. **1911**. I. 1460) aufgestellte Theorie kolloidaler Elektrolyte wird weiter bestätigt durch Messungen von Leitfähigkeit, Gefrierpunkt und Dampfdruck von Seifenlsgg. bei gewöhnlicher Temp. Die allgemeine Theorie gründet sich auf die Annahme, die durch mechanische Gründe gestützt wird, daß Ionen sich zur B. des Kerns eines kolloidalen Teilchens zusammenlagern können, der „*ionische Micelle*" genannt wird, u. dabei ihre äquivalente elektrische Ladungen behalten. So zeigt die ionische Micelle sowohl Leitfähigkeit als auch Beweglichkeit, die sogar größer sein kann als die der in ihr enthaltenen Ionen. Bei Seifen-

lsgg., z. B. in konz. Lsgg. von Kaliumoleat zeigt die ionische Micelle eine äquivalente Leitfähigkeit, die dreimal größer ist als beim Oleation und ebenso groß wie beim K-Ion. Ihre allgemeine Formel kann als $(KOl)_x \cdot (Ol)^{n(1)}{}_n \cdot (H_2O)_m$ angenommen werden, wobei der Betrag des Hydratwassers in konz. Lsgg. und bei höheren Tempp. am geringsten ist. Die Veränderlichkeit des Wassergehaltes erklärt den anormalen Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit. Im Falle höherer Seifen ist die Kolloidbildung bei gewöhnlicher Temp. so groß, daß in allen gewöhnlichen Lsgg. der einzige andere Konstituent das K-, Na- oder NH_4-Ion ist. In verd. Lsgg. werden die Seifen einfache krystalloide Salze, und die Hydrolyse wird merklich. Andere Gruppen derartiger Substanzen sind noch nicht genügend untersucht, aber die vorliegenden Daten für Silicate, Tellurate, Farbstoffe, Proteine, Alkaloidsalze, Gelatine, Casein etc. entsprechen den Forderungen der Theorie. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1279—1300. November. [17/9.] 1919. Bristol, Univ. Chem. Department.) Posner.

James William Mc Bain und **Millicent Taylor**, *Der Hydratationsgrad der Teilchen, welche die strukturelle Grundlage des Seifengels bilden; bestimmt durch Versuche über Adsorption und Aussalzung.* Wenn Seife durch Natriumhydroxyd in konz. Lsg. ausgesalzt wird, zeigt sich deutliche negative Adsorption von Natriumhydroxyd. Aus dem Betrag dieser Wrkg. läßt sich die Menge W. ableiten, welche in den festen Teilchen des Gels enthalten ist, und von der eingeschlossenen Lauge unterscheiden. Auf diese Weise wird gezeigt, daß Seifengel eine mechanische Mischung von Hydrat (oder Adsorptionsverb.) mit eingeschlossener Lauge ist. Der Hydratationsgrad wechselt folgendermaßen mit der Konz. der Lauge (Natriumpalmitat):

Lauge:	3,0-n.	Adsorptionsverb.: Na-Palm.;	3,2 H_2O.	% Fettsäure:	76,28
„	2,5-n.	„ „	4,4 „	„ „	71,67
„	1,9-n.	„ „	5,2 „	„ „	68,89
„	1,5-n.	„ „	6,5 „	„ „	64,81

Starker Druck erniedrigt den Hydratationsgrad beträchtlich. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1300—8. November. [17/9.] 1909. Bristol, Univ. The Chem. Department.) Posner.

R. A. Millikan, *Strahlung und Elektron.* Zusammenfassender Vortrag, mit besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse von Thomson, Planck u. Einstein, vor der Sektion für Physik und Chemie des Franklin-Institutes am 4/1. 1917. (Journ. Franklin Inst. **184**. 337—51. Sept. 1917. Chicago.) J. Meyer.

William Albert Noyes, *Die Elektronentheorie.* Elementare Darst. der Elektronentheorie und ihrer Bedeutung für die Chemie. (Journ. Franklin Inst. **185**. 59—74. Januar 1918. [12/4. 1917.] Chem. Lab. d. Univ. Illinois.) J. Meyer.

A. Boutaric, *Die Emission von Elektrizität durch weißglühende Körper.* Zweiter Teil. *Die Anwendungen* (vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**. 171; C. **1919**. III. 2.) Es werden die Grundzüge einiger App. beschrieben, bei denen die Elektrizitätsemission durch glühende Körper verwertet wird, so das Flemmingsche Ventil; das hieraus hervorgegangene Audion von Lee de Forest; Röhren, welche auf reiner Elektronenentladung beruhen; es wird dann eine mathematische Theorie der Röhren mit drei Elektroden und Füllung mit Edelgasen gegeben, woran sich eine Beschreibung einiger neuer Röhrenformen mit thermoionischer Entladung schließt. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**. 198—211. 15/4. 1919. Universität Montpellier.) J. Meyer.

R. Ladenburg, *Die Elektronenanordnung in den Elementen der großen Perioden.* (Vgl. Naturwissenschaften [8] **5**; C. **1920**. I. 315.) Vf. bemerkt, daß er in seiner Arbeit bestimmte Resultate von Baerwald über Unregelmäßigkeiten in der Atom-

volumkurve nicht berücksichtigt hat, weil sie ihm nicht rechtzeitig bekannt geworden sind. (Naturwissenschaften **8**. 57. 16/1. 26/12. 1919. Breslau.) BYK.

Horace H. Custis, *Aktinometrische Untersuchungen.* (Journ. Franklin Inst. **184**. 617—36, 849—84. — C. **1919**. I. 208.) J. MEYER.

J. E. Lilienfeld, *Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Röntgenspektren bei verschiedenen Entladungsbedingungen.* (Vgl. Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **16**. 105; C. **1920**. II, 399.) Bei der Unters., an der F. J. KOCH mitgewirkt hat, hat Vf. die früher benutzte Absorptionsanalyse durch die Spektralanalyse ersetzt, die zuverlässigere Resultate liefert. Dabei ergab sich, was bei der älteren Methode nicht hervorgetreten war, daß unter Anwendung aller zurzeit zugänglichen Kriterien gleich erscheinender Scheitelwerte der Röhrenspannung nicht die Elektronendichte im Brennfleck allein, sondern ihre Änderung, sowie die Änderung der Röhrenspannung mit der Zeit für die Erregung der Röntgenstrahlen von Bedeutung ist. So werden die kontinuierlichen Anteile der Strahlung von *Mo* und *W* einander gleich, wenn mit Wechselstrom hoher Frequenz gearbeitet wird. Bei konstant gehaltener primärer Klemmenspannung am Transformator, aber bei zwischen 50 und 500 Perioden zunehmender Wechselzahl des benutzten Wechselstromes, ist die Grenzwellenlänge des Röntgenspektrums kontinuierlich nach dem hochfrequenten Ende zu verschoben. Auch wächst die Gesamtintensität der Strahlung ganz außerordentlich. Zum Zwecke des Vergleiches der Scheitelweite, sowie der Strom-, bezw. Spannungskurven bei verschiedenen Wechselzahlen ist ein im Hochvakuum arbeitendes Oszillographenrohr neuer Art gebaut worden. Von besonderem technischen Wert ist, daß die Röntgenröhren den für die Erregung der kürzesten Wellenlängen erforderlichen Beanspruchungen viel besser gewachsen sind bei hohen als bei niedrigen Wechselzahlen. Ein weiterer Vorzug ist, daß das Material des Antikathodenspiegels bei hohen Wechselzahlen der Erzeugung höherer Intensitäten der Röntgenstrahlung besser gewachsen ist als bei niedrigen Wechselzahlen. Der Quantenansatz ist durchaus nicht mit allen die Erregung der Röntgenstrahlen betreffenden Erfahrungen in Einklang zu bringen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math. phys. Kl **71**. 113—44. 3/1. 1919. Dresden. Lab. d. Firma KOCH u. STERZEL.) BYK.

Richard Glocker und **Willy Reusch**, *Ein neues Röntgenstrahlendosimeter.* Der Rückgang des Milliamperemeterzeigers während der Bestrahlung kann durch Ursachen verschiedenster Art veranlaßt sein. Bei der üblichen Regenerierung auf gleichbleibenden Ausschlag des Milliamperemeters geht man degegen von der unrichtigen Anschauung ans, daß die Änderung des Ausschlags einzig und allein durch eine Veränderung des Gasgehaltes der Röntgenröhre veranlaßt werde. Die Methode der Bestrahlung nach der Uhr, bezw. Regenerierung auf konstant gehaltenem Ausschlag des Milliamperemeters ist somit mit schwerwiegenden Fehlern behaftet. Vff. geben eine Methode an, die gestattet, den beschriebenen Fehler auszuschalten. Um nach der Uhr dosieren zu können, muß man die Röhre so betreiben, daß in gleichen Zeiten, z. B. in jeder Sekunde, genau die gleiche Dosis erteilt wird. Vff. beschreiben ein Instrument, das auf der Messung der Ionisation mittels Galvanometer beruht und die Sekundendosis direkt anzeigt. (Münch. med. Wchschr. **67**. 181—83. 13/2. Stuttgart.) BORINSKI.

Ledoux-Lebard und **Dauvillier**, *Über den Netzabstand des Calcits und seinen Einfluß auf die Bestimmung von h.* Im Anschluß an eine vorhergehende Unters. der Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 788; C. **1920**. I. 446) wird die PLANCKsche Konstante zu $h = 6{,}5564 \pm 0{,}015 \cdot 10^{-27}$ berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 965—67. 24/11. 1919.) J. MEYER.

Erwin Freundlich, *Über die Gravitationsverschiebung der Spektrallinien bei Fixsternen. II. Mitteilung.* Vf. hatte in einer gleichbetitelten Arbeit (Physikal. Ztschr. **16**. 115) gezeigt, daß es möglich ist, auf Grund einer statistischen Über-

legung den Durchschnittswert für die von der allgemeinen Relativitätstheorie geforderte Gravitationsverschiebung der Spektrallinien bei größeren Sterngruppen vom eigentlichen Dopplereffekt zu trennen. Es hatte sich dabei auch ergeben, daß gewisse Sterntypen, bei denen man im voraus einen solchen Effekt erwarten mußte, denselben in der Tat ausgesprochen zeigten, so daß dieser Effekt als systematische Verfälschung der Radialgeschwindigkeiten schon vor der Aufstellung der allgemeinen Relativitätstheorie festgestellt war. Faßt man die ruhenden Ca-Linien in den Spektren gewisser Sterne als durch eine weite Ca-Atmosphäre hervorgerufen auf, so läßt sich eine Rotverschiebung der Stern- gegenüber den Ca-Linien als Gravitationseffekt deuten. Man wird bzgl. M. und Entfernung der He-Sterne zwar durch die Annahme eines Gravitationseffektes zu überraschend großen M.-Werten, aber nicht zu Widersprüchen gegen sonstige Erfahrungen geführt. (Physikal. Ztschr. **20**. 561—70. 15/12. [30/6.] 1919.) Byk.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die Konstitution des Atoms und die Eigenschaften der Bandenspektren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 593; C. **1920**. I. 403.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wird ausgeführt, daß die Frequenzen der Bandenmaxima Multipla einer entsprechenden infraroten Frequenz sind. Zur Erklärung dieser und ähnlicher Tatsachen wird angenommen, daß der Kern der Atome aus einem Zylinder mit kreisförmiger Basis besteht, der um seine Längsachse rotiert. Die Höhe dieses Zylinders ist bei den verschiedenen Atomen konstant, während der Durchmesser wechselt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 745—52. 3/11. [27/10.*] 1919.) J. Meyer.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die Konstitution des Atoms und die Eigenschaften der Bandenspektren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 745; vgl. vorst. Ref.) Die verschiedenen Strahlen und Banden eines Spektrums lassen sich sehr gut durch die Gleichung:

$$\nu = [F(n\,p)\cdot m^2 + f_1\ (n\,p)\cdot m] + \left[\frac{B}{2}\cdot n^2 + b_1 n\right] - \left[\frac{C}{2}\cdot p^2 + c_1 p\right] + K$$

wiedergeben, in der ν die Schwingungszahl, m, n u. p einfache ganze Zahlen, A, B, C, b_1, c_1 u. K aber Konstanten sind. Diese Gleichung, die bereits in den vorhergehenden Abhandlungen angewendet worden ist, wird von neuem erörtert. Dann werden die Bandenmaxima der Spektren des Stickstoffs, des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs, des Ozons daraufhin untersucht, ob ihre Frequenzen Multipla der infraroten Elementarfrequenz d_1 = 1062,5 sind, was sehr angenähert zutrifft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1365—71. 29/12. 1919.) J. Meyer.

G. Ribaud, *Beitrag zur Untersuchung der Absorption des Lichtes durch Gase.* Eine Zusammenfassung früherer Unterss. des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 900. **157**. 1065; C. **1913**. I. 8. **1914**. I. 331, Ribaud u. Wood, Philos. Magazine [6] **27**. 1009; C. **1914**. II. 456). (Ann. de Physique [9] **12**. 107—226. September-Oktober 1919.) J. Meyer.

Wilder D. Bancroft, *Grundlinien der Kolloidchemie. I. Adsorption von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen.* Auf Grund eines umfassenden Literaturnachweises wird ein Überblick und eine Erörterung der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch feste Stoffe, der katalytischen Wrkg. von festen Stoffen auf Gase, der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Fll., von Fll. durch Fll. und durch feste Stoffe und schließlich von festen Stoffen durch fl. und durch feste Stoffe gegeben. (Journ. Franklin Inst. **185**. 29—57. Januar 1918. Cornell-Univ.) J. Meyer.

A. M. Williams, *Die Adsorptionsisotherme bei geringen Konzentrationen.* (Vgl. Elektrochem. Ztschr. **21**. 177; C. **1915**. I. 342.) Nach einer eingehenden Erörterung der Adsorptionsgleichung $a = a_0\, c^{\frac{1}{n}}$, in der a die adsorbierte Menge, und c die Gleichgewichtskonz. des gel. Stoffs bedeuten, a_0 u. n aber Konstanten sind, wird

an der Hand des vorliegenden Versuchsmaterials es als wahrscheinlich hingestellt, daß dieses Adsorptionsgesetz für sehr geringe Adsorptionen die Form $a = a_0 c$ annimmt, und zwar sowohl für Lsgg., als auch für Adsorptionen von Gasen durch feste Stoffe. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in Lsgg. nicht nur der gel. Stoff, sondern auch das Lösungsmittel selbst adsorbiert werden kann, und unter Benutzung der oben genannten Form der Adsorptionsgleichung für sehr kleine Adsorptionen vermag Vf. dann die allgemeine Form der Adsorptionskurven abzuleiten. Diese $a-c$-Isotherme stimmt mit den Ergebnissen anderer Forscher genügend überein. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **39.** 48—55. 26/5. 1919. [29/10. 1918.].) J. Meyer.

W. Mason, *Flammengeschwindigkeit in brennbaren Gasen.* Nach Morgan (Engineering **108.** 535; C. **1920.** I. 193) ist die Geschwindigkeit einer Flamme in einem Gasgemische proportional dem erzeugten Drucke. Diese Annahme bezieht sich wahrscheinlich auf geschlossene Röhren und kann für diese zutreffen, wenn deren Durchmesser klein ist. Für offene Röhren trifft diese Annahme aber nicht zu, wie die zahlreichen, hierüber vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen. Nach Mallard und Le Chatelier ist die Geschwindigkeit einer Flamme in einem gegebenen brennbaren Gase unmittelbar der Verbrennungswärme proportional. (Engineering **108.** 797—98. 12/12. [5/12.] 1919. Home Office Experimental Station, Eskmeals, Cumberland.) Rühle.

B. Anorganische Chemie.

Fritz Ephraim, *Zur Nomenklaturfrage anorganischer Verbindungen.* Vf. empfiehlt die chemische Formel als beste Bezeichnungsweise, die die Nomenklatur für anorganische Verbb. überflüssig macht. (Chem.-Ztg. **44.** 165. 24/2. Bern.) Jung.

W. P. Jorissen, *Joseph Black, Petrus Driessen und andere über Magnesia alba.* Die von den genannten Chemikern beschriebenen Herstellungsweisen der Magnesia alba, sowie ihre Verss. damit werden ausführlich besprochen und mit anderen älteren Beschreibungen verglichen. (Chem. Weekblad **16.** 1579—89. 27/12. [Dez.] 1919. Leiden.) Hartogh.

Paul Schreiber, *Eine genaue Formel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes zwischen 0 und 50°.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **20.** 496; C. **1920.** I. 61). Vf. führt in die früher angegebene Formel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes ein Korrektionsglied ein. (Physikal. Ztschr. **20.** 521—23. 15/11. [26/8.] 1919. Dresden.) Byk.

David Leonard Chapman und **John Reginald Harvey Whiston**, *Die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff. Der Einfluß der Masse.* Die Ergebnisse der Vff. stimmen im allgemeinen mit den inzwischen von Bodenstein und Dux (Ztschr. f. physik. Ch. **85.** 297; C. **1914.** I. 9) veröffentlichten Ergebnissen überein. Nicht bestätigt fanden die Vff. in vorliegender Arbeit die Ergebnisse über den Einfluß der Chlorkonzentration auf den Betrag der Umsetzung. Sie finden, daß innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen der reagierenden Gase der Betrag der HCl-Bildung sehr angenähert durch den Ausdruck $\frac{K \cdot J \cdot [Cl_2]}{[O_2]}$ wiedergegeben wird, oder, da $J \cdot [Cl_2]$ der pro Sekunde absorbierten Strahlung proportional ist, daß der Betrag der HCl-Bildung nahezu direkt proportional der absorbierten Strahlung und umgekehrt proportional der Sauerstoffkonz. ist. Dies Ergebnis läßt sich leicht durch die Hypothese von Chapman, Burgess, Gee und Underhill erklären. (Journ. Chem. Soc. London **115.** 1264—69. November. [13/10.] 1919. Oxford, Jesus College. The Sir Leoline Jenkins Lab.) Posner.

E. Moles, *Über die kritischen Konstanten (im Anschluß an eine Veröffentlichung von W. R. Fielding). Kritische Temperatur der Bromwasserstoffsäure.* Nach einer

Bemerkung von W. R. FIELDING (Chem. News **117**. 379) ist die kritische Temp. T_c der Elemente und der anorganischen Verbb. $T_c = (T_e \cdot 1{,}714) + 3{,}3$, wo T_e die Siedetemp. unter 760 mm Druck ist. Es wird gezeigt, daß diese Gleichung gegenüber der GULDBERG GUYEschen Formel $T_c/T_e = 1{,}5$ zurücktritt. Eine Berechnung von T_c/T_e für eine Anzahl anorganischer Elemente u. Verbb. zeigt, daß alle Stoffe mit Ausnahme der Wasserstoffverbb., bei denen T_c/T_e im Mittel gleich 1,73 ist, für T_c/T_e den Wert 1,56 liefern. Sehr auffallend ist die Konstanz dieses Verhältnisses bei den halogenisierten KW-stoffen.

FIELDING hat dann noch eine Beziehung aufgestellt, nach welcher für die anorganischen Verbb. $\frac{T_c - X}{\sqrt{P_c}} = K$ ist. K und X sind Konstanten, die für jede Gruppe von Stoffen verschieden sind. Für die Elemente z. B. ist $\frac{T_c - 236{,}2}{\sqrt{P_c}} = 70{,}9$. Eine Prüfung der FIELDINGschen Beziehung beweist aber die Unhaltbarkeit dieser Formel.

Zur Best. der kritischen Temp. des HBr wurde die Methode von NATTERER in der CENTNERSZWERschen Abänderung benutzt. Aus fünf Verss. ergab sich für die kritische Temp. des HBr der Wert 89,80°, eine Zahl, die um 1,5° von der Zahl ESTREICHERS abweicht. Diese Abweichung ist wohl auf eine Verunreinigung des ESTREICHERschen HBr zurückzuführen. Die Regel von GULDBERG-GUYE führt mit dem absol. Kp. 204,5° zu dem Werte 204,5·1,74 = 355,8°, während 362,8° gefunden wurde. Der von FIELDING berechnete Wert ist 340°. Der kritische Druck wird nach verschiedenen Formeln zu ungefähr 84 Atmosphären berechnet. (Journ. de Chim. physique **17**. 415—24. 30/11. [20/9.] 1919. Madrid. Lab. für physik. Untersuchungen.) J. MEYER.

Eugene Wourtzel, *Über die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im gasförmigen Zustande.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1397; C. **1920**. I. 450.) Während das chemische Verhalten eines gasförmigen Gemisches von NO und NO_2 auf die Anwesenheit von N_2O_3 schließen läßt, geben die Dichtemessungen die es Gasgemisches bisher keinen Anhaltspunkt dafür. Vf. hat deshalb die Kontraktion gemessen, die beim Vermischen von gasförmigem NO und NO_2 auftritt. Obwohl die Kontraktion nur sehr gering ist, konnte sie doch mit Sicherheit festgestellt werden. Es wird auf Grund der experimentellen Daten berechnet, daß das Gasgemisch unter dem Drucke einer Viertelatmosphäre gegen 2,5% N_2O_3 enthält. Wird diese kleine Menge Salpetrigsäureanhydrid z. B. durch Alkali entfernt, so bildet sie sich sehr rasch aus den beiden anderen Gasen nach, so daß das Gasgemisch zu reagieren scheint, als ob es vollständig aus N_2O_3 bestünde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 109—11. 12/1.) J. MEYER.

William Henry Engels, *Über die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenoxyd und Kalkhydrat und die Beschleunigung der Wassergasreaktion durch Eisen.* Die von MERZ und WEITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 720 [1880]) gefundene Umsetzung von CO über gelöschten Kalk zu Wasserstoff verläuft in der Hauptsache über das Calciumhydroxyd; daneben findet auch die Wassergasreaktion statt. Für die Verwendung dieser Rk. für die technische Herst. von Wasserstoff aus Wassergas ergibt sich: 1. Als Reaktionstemp. ist eine Temp. zu wählen, die unterhalb des von J. JOHNSTON (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 740; C. **1909**. I. 1305.) bei 547° gefundenen Zersetzungspunktes des $Ca(OH)_2$ liegt, am besten ca. 500°. 2. Ein höherer Wasserdampfzusatz zu dem Wasser-Gasgemisch, als der Dampftension des $Ca(OH)_2$ bei der betreffenden Reaktionstemp. entspricht, ist zwecklos und wegen der Verdünnung der Reaktionsgase zu verwerfen. — Die B. von H aus Kalkhydrat und CO wird durch die Anwesenheit von Eisen infolge einer Beschleunigung der Wassergas-

reaktion beschleunigt. Die erreichte Beschleunigung beträgt etwa das Elffache, doch dürfte hiermit das Maximum noch nicht erreicht sein. Mit Hilfe von Eisen als Katalysator wurde weiter die Konstante des Wassergasgleichgewichtes in dem Temperaturgebiet von 400—900° bestimmt. Die gefundene Kurve schließt sich der von Haber (Thermodynamik technischer Gasreaktionen S. 294) nach den Hahnschen Verss. berechneten sehr gut an. Die thermodynamisch unbestimmte Konstante wird nahezu Null. Es wird dargelegt, daß, da das Wassergasgleichgewicht sich über Eisen einstellt, das Gleichgewicht zusammengesetzt gedacht werden kann aus den beiden Teilgleichgewichten: $CO—CO_2$ u. W.-Dampf-H_2 über Eisen und seinen Oxyden. Die Ergebnisse der Verss. von Preuner (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 385; C. **1904**. I. 1120) sind mit den vom. Vf. angestellten nicht in Übereinstimmung zu bringen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **62**. 477—83. 23/8. 493—500. 30/8. 1919.) Pflücke.

G. Tammann, *Das Zustandsdiagramm von Kalium-Natriumchlorid und ihre Ätzfiguren.* KCl und NaCl bilden bei Tempp. zwischen 660 und 500° eine lückenlose Mischkrystallreihe. Da weder das eine, noch das andere Salz einen Umwandlungspunkt besitzen, können die Vorgänge bei der Abkühlung ihrer Mischkrystalle nur als eine Entmischung gedeutet werden. Es sollten dann mit sinkender Temp. zwischen den Molekülen des KCl oder denen als NaCl die Attraktionskräfte wachsen oder die zwischen den KCl- und NaCl-Molekülen wirkenden Kräfte stark abnehmen. Die an beiden Arten von Krystallen bei gewöhnlicher Temp. beobachteten Ätzfiguren weisen darauf hin, daß die den KCl-Krystall zusammenhaltenden Kräfte sich von denen des NaCl-Krystalles wesentlich unterscheiden, oder daß, in bestimmterer Formulierung, im KCl-Krystall gewisse Gitterbezirke fester miteinander zusammenhängen, während im NaCl solche Unterschiede nicht bestehen. Überraschend ist, daß trotz dieses Verhaltens der Ätzfiguren die Röntgenanalyse für beide Krystalle das gleiche Gitter gibt. Vf. diskutiert dann eine Möglichkeit ür das Verständnis der Ätzfigur auf Grund der atomistischen Gitterstruktur. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 422—27. 4/7. 1919.) Byk.

Carl Renz, *Zur Photochemie des Thallochlorids.* Die Lichtempfindlichkeit des Thallochlorids wurde neuerdings angezweifelt (Abeggs Handb. der anorg. Chem. III_1. 422). Die Unterss. des Vfs. ergaben, daß ganz reines TlCl durch Lichtbestrahlung ein dunkelfarbiges *Photochlorid* liefert, daß aber bei Fällung des TlCl mit HCl die geringsten zurückbleibenden HCl-Spuren die Photochloridbildung unterbinden. Gewisse Metallsalze, NH_3, Äthylamin u. a. organ. Stoffe wirken als kräftige Sensibilisatoren. — Belichtung von Thallochlorid unter Wasser. Bei Verwendung von reinem TlCl verläuft die Lichtrk. analog der Photolyse des AgCl, nur etwas langsamer. Mit Metallchloriden aus l. Thallosalzen gefälltes TlCl färbte sich hierbei graubraun, dann tief graubraun, schließlich schwarzbraun. Die Art des zur Darst. des TlCl verwandten Thallosalzes ist ohne Einfluß. Manche im ersten Belichtungsstadium beobachtete Farbennuancen dürften dagegen von der Natur des mit dem Cl ursprünglich verbundenen Metalles abhängig sein. Die mit NaCl und $CaCl_2$ gefällten Thallochloride erhielten bei Belichtung eine mehr gelbe Nuance. Die mit CsCl und RbCl gefällten Präparate wurden im ersten Belichtungsstadium lilarosa, solche mit LiCl lila, gingen aber später in die n. Farbenskala über. Cl wird bei der Belichtung von TlCl nicht frei. Die mit HCl gefällten Thallochloride bilden gleichfalls Photochloride, wenn keine Säurespuren zugegen sind. Die mit überschüssiger HCl gefällten Thallochloride färben sich etwas langsamer, als die mit Metallchloriden hergestellten Präparate. Das mit der ber. Menge HCl gefällte Prod. färbte sich rascher, als das mit überschüssiger HCl hergestellte Präparat. Daß es sich bei den belichteten Präparaten um Thallophotochloride handelt, beweist das Verh. gegenüber HNO_3 und HCl, da nicht sofortige Lsg. des Metalles eintritt. Bei

der Behandlung der unter W. belichteten Thallophotochloride tritt eine Aufhellung zu Grau ein. In den belichteten Prodd. wird daher ein Teil des Tl durch HCl in reines TlCl zurückgeführt, während ein Teil mit TlCl eine durch HCl nicht zerstörbare Additionsrk. eingeht. Mit HNO_3 erhält man gelbe Thallothallichloride u. beim Erhitzen $TlCl_3$. Beim Kochen der Photochloride mit W. u. Abkühlen scheiden sich über dem Photochlorid gelbe Blättchen von Thallothallichloriden ab, ein Zeichen, daß bei der Belichtung Cl frei wird, und auf TlCl oxydierend einwirkt. Trockenes TlCl wird ohne Rücksicht auf dessen Herst. bei der Belichtung graulila, graubraun und braun (kein Cl-Geruch), ohne schwarzbraun zu werden, wie bei der Belichtung unter W. — Unter HCl belichtet, verändert sich TlCl äußerlich nicht. Erst nach sehr langer Zeit setzen sich gelbe Krystalle von Thallothallichlorid ab. Es genügen Spuren von HCl, um die Photochloridbldg. zu hindern. Vollständig war die Umsetzung des TlCl zu $3TlCl \cdot TlCl_3$ in keinem Falle. HNO_3 und H_2SO_4 hemmen ebenfalls die Photochloridbildung. Mit überschüssiger HCl gefälltes, trockenes TlCl verhält sich bei der Belichtung zunächst, wie unter W.; bei fortgesetzter Bestrahlung tritt aber Photochloridbildung ein. — Bei der Belichtung von TlCl unter *NH_3*, *Äthylamin*, von organ. Fll. wie *A.*, *Glycerin*, *Toluol*, *Xylol*, *Pyridin* tritt Schwarzfärbung ein ohne Rücksicht auf die Darstellungsweise, jedoch sind auch hierbei konstante Intensitätsunterschiede wahrnehmbar. Das mit Alkalichloriden gewonnene TlCl veränderte sich bei Belichtung unter NH_3 ebenso rasch wie AgCl, unter Äthylamin noch schneller als AgCl. Bei fortgesetzter Besonnung von Tl unter NH_3 oder Äthylamin hellt sich die Farbe zu Grau auf, wohl infolge vermehrter B. von Tl. Bei Konz. der Lsg. erscheinen Krystalle von Thallothallichlorid. NH_3, Äthylamin usw. wirken also als Verstärker der photochemischen Zers. von TlCl. Werden die unter NH_3 usw. erhaltenen tiefschwarzen Prodd. mit HCl behandelt, so erfolgt keine Aufhellung zu Grau, die Zers. ist also durchgreifender gewesen, als bei den unter W. und trocken belichteten Thallochloriden. Mit konz. HNO_3 bilden dagegen die tiefschwarzen Prodd. gelbes Thallothallichlorid, mit verd. HNO_3 tritt die Aufhellung langsam ein. Die unter NH_3 erhaltenen Endprodd. haben das Aussehen von Kalomel. Sensibilisierend, wenn auch nicht so stark, wirken ferner gewisse anorgan. Salze, besonders Carbonate. Auch *Thallobromid* wird bei der Belichtung im trockenen Zustande oder unter W. grau und schließlich schwarzbraun. Bei *Thallojodid* ist die Bräunung geringer. (Helv chim. Acta **2**. 704—17. 1/12. [18/10.] 1919. Lugano.) Schönfeld.

Fr. Fichter und **Chr. Schölly**, *Das Verhalten von Cercarbid gegenüber Stickstoff.* Bei der Unters. des Berylliumnitrids (Fichter, Brunner, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **93**. 84; C. **1915**. II. 1281) wurde gefunden, daß vom Methan abgeleitete Carbide mit N unter B. von Nitrid und Abscheidung von Kohle reagieren. Im Gegensatz dazu geben die „Acetylide" von Li, Ca, Sr, Ba mit N Cyanide und Cyanamide. Es wurde nun das Verhalten von *Cercarbid*, CeC_2, geprüft. Die Darst. des Cercarbids wurde im elektrischen Vakuumofen unter Verwendung eines Kohlenrohrs durchgeführt. Es zeigte sich, daß ein Gemisch von Cerdioxyd u. Zuckerkohle, auch wenn es zu Pastillen gepreßt war, beim Anheizen infolge der Gasentw. zerstäubt. Die Reagenzien wurden deshalb in ein Graphitröhrchen gebracht, das mit einem fein durchlöcherten Deckel verschlossen war. Das Verhältnis $CeO_2 : C$ müßte nach Moissan ($CeO_2 + 4C = CeC_2 + 2CO$) auf 1 Mol. CeO_2 4 At. C betragen. Nach Damiens (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 214; C. **1913**. II. 1120): $2CeO_2 + C = Ce_2O_3 + CO$; $Ce_2O_3 + 9C = 2CeC_3 + 3CO$; $2CeC_3 = 2CeC_2 + 2C$, sind aber 5 g-At. C auf 1 Mol. CeO_2 erforderlich. Die besten Resultate erzielten Vff. mit 6C auf $1CeO_2$. Um die günstigste Temp. festzustellen, wurde der Gehalt der Prodd. gasvolumetrisch bestimmt. Verss. ergaben, daß das Gasvolumen etwas abhängig ist von der Menge des W., mit dem das Carbid zusammenkommt. Das Gasvolumen

erreichte nicht den von Damiens angegebenen Wert von 121,01 ccm pro Gramm Carbid, sondern höchstens 85,8 ccm. Das Maximum der Carbidausbeute wird bei 1600° erzielt, wobei die Zeit nach Ablauf von 10 Min. nur noch von geringer Bedeutung ist. Das Carbid bildet gelbbraune Kryställchen, die an der Luft rasch zu einem braungrünen Pulver zerfallen. Bei etwa 1800° schm. das Carbid, und man erhält erstarrte, metallglänzende, durch Graphit grau gefärbte Tropfen. In Übereinstimmung mit Damiens fanden Vff., daß die Anwendung von verd. HCl statt H_2O die Gasausbeute etwas vergrößerte. Das Material enthielt (nach der Gasausbeute) 70—71% Carbid; der Rest ist Ce_2O_3 und Kohle. Ein Präparat enthielt 59,54% CeC_2, 29,72% Ce_2O_3, 10,73% C. — Einw. von Stickstoff. Infolge der Empfindlichkeit des Carbids mußte der N direkt in dem Graphitröhrchen, in dem das Carbid hergestellt wurde, zur Einw. gebracht werden. Das Carbid wurde mit O-freiem N 45 Min. auf 1250° erhitzt, dann unter absol. A. gebracht und die KW-stoff-Entw. durchgeführt (Zers. mit HCl); die saure Lsg. wurde von der Kohle abfiltriert und mit NaOH das NH_3 ausgetrieben. Der Rückstand diente zur Cerbest. Aus der Analyse folgte, daß sich nur *Nitrid* gebildet hat und keine C u. N enthaltenden Verbb.: $CeC_2 + N = CeN + 2C$. — Unter denselben Bedingungen wurde NH_3 mit Cercarbid in Rk. gebracht. Auch bei dieser Rk. entsteht ausschließlich *Cernitrid*, der Umsatz verläuft aber unvollkommener und langsamer als mit N. Daß das Carbid nicht gleichzeitig mit H unter B. von Cerhydrid reagiert hat, wurde durch besondere Verss. erwiesen. (Helv. chim. Acta **3**. 164—72. 1/2. 1920. [10/10. 1919.] Basel, Anorg. Abt. Chem. Anstalt.) Schönfeld.

F. P. Venable und **I. W. Smithey**, *Zirkonylverbindungen mit Oxyhalogensäuren.* Es sind mehrere basische *Zirkonyljodate* hergestellt. Die Zus. der erhaltenen Verbb. ist aus der Tabelle ersichtlich:

Herstellung	Formeln mit H_2O	Formeln ohne H_2O	Mole hydrolysiert auf 1000
1. Aus konz. Lsgg. ausgefällt; ungewaschen	$ZrO(OH)_2 \cdot 2ZrO(JO_3)_2$	$Zr_3O_4(JO_3)_4$	334
2. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; ungewaschen	$5ZrO(OH)_2 \cdot 8ZrO(JO_3)_2$	$Zr_{13}O_{18}(JO_3)_{16}$	385
3. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; mit k. W. gewaschen . .	$3ZrO(OH)_2 \cdot 4ZrO(JO_3)_2$	$Zr_7O_{10}(JO_3)_8$	431
4. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; mit 20 l h. W. gewaschen	$2ZrO(OH)_2 \cdot ZrO(JO_3)_2$	$Zr_3O_7(JO_3)_2$	667
5. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; mit 30 l h. W. gewaschen	$3ZrO(OH)_2 \cdot ZrO(JO_3)_2$	$Zr_4O_7(JO_3)_2$	750

Das n. Zirkonyljodat, $ZrO(JO_3)_2$, konnte durch Einw. von Jodsäure auf Zirkonylchlorid nicht erhalten werden. — *Zirkonylperchlorat*, $4ZrO(ClO_4)_2 \cdot ClO_4H$, resultiert durch Einw. einer 30%ig. Perchlorsäurelsg. auf Zirkonylhydroxyd. Die Verb. läßt sich ohne Hydrolyse umkrystallisieren. 2 Mol. der Verb. lösen beim Erwärmen 2 Mol. Zirkonylhydroxyd, unter B. der Verb. $ZrO(OH)_2 \cdot 9ZrO(ClO_4)_2$, die ebenfalls krystallinisch ist. Durch Lösen in W. und Umkrystallisation resultiert das Perchlorat. — *Basisches Zirkonylchlorat*, $ZrO(OH)_2 \cdot 3ZrO(ClO_3)_2$. B. durch Zugabe einer Kaliumchloratlsg. zu einer k., konz. Lsg. von Zirkonylperchlorat. Die Verb. ist sehr wenig stabil. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1722—27. Nov. [23/7.] 1919. Chapel Hill, University of North Carolina, Dept. of Chem.) Steinhorst.

Mil. Z. Jowitschitsch, *Chromichromat*, $CrO_3 \cdot Cr_2O_3 + 7H_2O$. Durch Auflösen von *Chromioxyd* in HNO_3 (vgl. Jowitschitsch, Monatshefte f. Chemie **33**. 1; C. **1912**. I. 1090) und Eindampfen erhält man nach Lösen in W. eine gelbe Fl., aus der NH_3 ein hellbraunes Prod. ausfällt. Nach Auswaschen und Trocknen zeigt

das tiefbraune Prod. einen auf $Cr_2(OH)_6 + 3H_2O$ ziemlich gut stimmenden Cr_2O_3-Gehalt. Dieses Chromihydroxyd entwickelt indessen mit HCl gekocht Chlor. Obige Formel ist von der eines O-reicheren Chromihydroxyds $Cr_2(OH)_8 + H_2O$ nicht wesentlich verschieden. Eine Oxydation des Chromioxyds beim Auflösen in konz. HNO_3 ist zweifellos. Von den beiden in Frage kommenden Formeln $Cr_2(OH)_8 \cdot H_2O$ und $CrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot 7H_2O$ ist die zweite vorzuziehen. Das bei 270° getrocknete Prod. erhöht sein Gewicht beim Stehen über H_2SO_4, um diesen Zuwachs bei 270° wieder zu verlieren. Solche Prodd. sind tiefschwarz und färben beim Kochen mit W. dieses wie Chromsäure. Nach Entfernung der färbenden Anteile enthält der Rest noch viel O. Ein hydratisches *Chromichromat* ist bereits von SCHIFF (LIEBIGS Ann. **120**. 207) beschrieben. — Umwandlung des Chromichromats in reinstes, normales Chromihydroxyd. Durch Zusatz von verd. HCl zu dem in W. suspendierten Chromichromat erhält man eine braune Lsg., welche beim Kochen ihre Farbe nicht ändert. Erst durch Einengen oder Zusatz von konz. HCl verwandelt sich die Farbe in Grün, und beim Kochen, schneller durch Alkoholzusatz, findet vollständige Reduktion statt. Zusatz von NH_3 und Kochen bis zum Verschwinden des NH_3. Auswaschen, Trocknen unter Schutz vor Luft-CO_2. — *Wasserfreies Chromichromat*, $CrO_3 \cdot Cr_2O_3$. Aus hydratischem Chromichromat gelangt man nicht zur wasserfreien Verb. Es wird beim Erhitzen grün und verwandelt sich größtenteils in Chromioxyd; es läßt oberhalb 230° das letzte Mol. W. nicht entweichen. Verdampft man dagegen die Lsg. von Cr_2O_3 in HNO_3 bis zum Verschwinden des HNO_3-Geruches und erhitzt die über $CaCl_2$ getrocknete gelbbraune M. bei 290°, so erhält man die wasserfreie Verb. in Form einer porösen, braunen M., die 88,09—89,28 gegen 90,48% Cr_2O_3 enthält. Das Prod. ist wohl mit dem von VAUQUELIN hergestellten Chromichromat identisch. Die Substanz wird von NH_3, Alkalicarbonaten, Alkalien und von sd. W. in Chromat und $Cr(OH)_3$ verwandelt. (Helv. chim. Acta **3**. 40—46. 1/2. 1920. [18/11. 1919.] Glion s/Montreux und Genf.) SCHÖNFELD.

Mil. Z. Jowitschitsch, *Zur Formel des Chromihydroxyds.* Über den Wassergehalt und die Modifikationen von hydratischem Chromioxyd bestehen sehr zahlreiche und sich widersprechende Angaben. Das normale hellblaue Hydrat hat nach Unterss. des Vfs. eine Kondensationsformel $Cr_4(OH)_8O_2 + 10H_2O$ oder $Cr_4(OH)_{10}O + 9H_2O$, deren Mol. hier gerade das Doppelte von dem des bekannten Hydrats $Cr_2(OH)_6 + 4H_2O$ ausmacht. Zu diesem Schluß ist Vf. durch 2 Rkk. geführt worden. Erstens durch die Löslichkeit des Chromihydroxyds in NH_3, wobei je nach der Natur der angewandten Chromisalze NH_3 und Säurereste enthaltende Hydrate, Chromi-Ammoniak-Chlorid-, -Nitrat und -Sulfat erhalten werden. Die analytischen Daten dieser Verbb. stimmen auf die Formel eines 10 Mol. H_2O enthaltenden kondensierten Hydrates, in welchem die OH-Gruppen durch NH_3 und Säurereste substituiert sind. (Vgl. Monatshefte f. Chemie **34**. 325; C. **1914**. I. 1635.) Besser spricht zugunsten obiger Formel eine zweite Rk., die Absorption des Luft-CO_2 seitens des Chromihydroxyds. Trockenes, hellblaues Chromihydroxyd wurde dem Luft-CO_2 ausgesetzt; es nahm nur so viel CO_2 auf, als dem Verhältnis $\frac{1}{2}CO_2 \cdot Cr_2(OH)_6 + 4H_2O$ entspricht. (Helv. chim. Acta **3**. 46—49. 1/2. 1920. [18/11. 1919.] Glion.) SCHÖNFELD.

C. R. Bohm, *Cer-Eisen und andere pyrophore Legierungen.* Es werden kurz die pyrophoren Eigenschaften der WELSBACHschen Cer-Eisen-Legierung, sowie ähnlicher Legierungen beschrieben. (Journ. Franklin Inst. **183**. 369. März 1917. Nach Metal Record and Electroplater **3**. 8. Januar 1917.) J. MEYER.

N. R. Dhar und **G. Urbain**, *Polarisationsspannungen und Konstitution der Kobaltikomplexe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1395; C. **1920**. I. 452.) Die Polarisationsspannung eines komplexen Kobaltisalzes hängt nicht nur von der

Konstitution des Komplexes, sondern auch vom Charakter des Gegenions ab. So weist das Hexamminokobaltisulfat eine EK von 0,340 Volt auf, während beim entsprechenden Chlorid die EK 0,322 ist. Ersetzt man im Hexamminokobaltichlorid das Ammoniak durch W., so steigt die EK an. Im Dichlorotetramminokobaltichlorid hingegen fällt sie, wenn die Ammoniakmoleküle durch W. substituiert werden. Ersetzt man in den Monohalogenopentamminokobaltihalogensalzen das nicht ionisierbare Halogen durch W., so wächst die Polarisationsspannung, während die Substitution des Cl durch Br oder durch J und die Substitution des Br durch J die Polarisationsspannung ebenfalls erhöht. In gleicher Weise wirkt der Ersatz des Cl durch die Nitrogruppe, und der Ersatz von 2 Cl durch die Carbonatogruppe. Zum Schluß werden die Polarisationsspannungen von isomeren und polymeren Kobaltisalzen gemessen. Mit zunehmendem Molekulargewichte wachsen die Spannungen leicht an, bleiben aber einander benachbart. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 106–8. 12/1.) J. Meyer.

Stewart Byron Watkins und **Henry George Denham**, *Autokomplexe in Lösungen von Cuprichlorid und Cupribromid.* In gleicher Weise, wie in einer früheren Arbeit von Denham (Ztchr. f. physik. Ch. **65**. 641; C. **1909**. I. 1465), wurde der Einfluß der Temp. und Konzentration auf die Überführungszahl wss. und alkoh. Lsgg. von Kupferbromid u. Kupferchlorid untersucht. Die Ergebnisse werden in Tabellen u. Kurven dargestellt. Steigende Temp. und Konz. bewirken ein deutliches Sinken der Überführungszahl des Kupferions, die in konz. Lsgg. dem Wert —1 nahe kommt. In konz. Lsgg. konnte die B. l. Cupricuprohaloidsalze an der Elektrode nachgewiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1269—79. November. [11/10.] 1919. Brisbane, Univ. of Queensland. Department of Chem.) Posner.

Paul Braesco, *Über die Ausdehnung der Kupfer-Antimon-Legierungen.* Die früheren Unterss. Le Chateliers (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1444) sind infolge der Entdeckung der Umwandlungspunkte einiger dieser Legierungen wiederholungsbedürftig. Die Best. des Ausdehnungskoeffizienten erfolgte in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 343; C. **1919**. I. 906) angegebenen Weise. Die Ausdehnungskoeffizienten zeigen zwischen 100 und 300° ein Maximum für eine Legierung mit 38,6% Sb, der Verb. Cu_3Sb entsprechend. Zwischen dem Verhalten der abgeschreckten und der wieder angelassenen Legierung ist nur ein geringer Unterschied vorhanden. Für eine Legierung mit 50% Sb, der angeblichen Verb. Cu_2Sb entsprechend, ist die Volumänderung gleich Null, so daß die Existenz dieser Verb. dadurch nicht bewiesen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 103—5. 12/1. 1920. [29/12. 1919.]) J. Meyer.

Lord Rayleigh †, *Periodische Fällungen.* In der durch den Sohn des Vfs. aus seinem Nachlaß publizierten Mitteilung gibt dieser zunächst eine Auffassung über das Wesen dieser periodischen Fällungen an, wonach sie durch die Schwierigkeit einer Fällung ohne Kondensationskern bedingt sein sollen. Verss. hat er selbst mit Fällung von *Silberarseniat* gemacht, sowie mit Krystallen, die er von G. Hookham erhalten hat, wobei es sich um Reduktion von $CuSO_4$ handelt. (Philos. Magazine [6] **38**. 738—40. Dezember 1919.) Byk.

Edwin F. Northrup, *Experimentelle Prüfung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes bei Änderungen des Aggregatzustands.* Es sollte geprüft werden, ob das Gesetz von Wiedemann und Franz, nach dem das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und für Elektrizität bei allen Metallen dasselbe ist, auch beim Übergang vom festen zum fl. Aggregatzustande gültig bleibt. Da die elektrische Leitfähigkeit beim F. keine Unstetigkeit aufweist, wurde die *Wärmeleitfähigkeit des Zinns und des Wismuts* unterhalb und oberhalb des F. bestimmt. Auch hier konnte keine Unstetigkeit beobachtet werden. Demnach gilt auch das Wiedemann-

Franzsche Gesetz beim Übergang der Metalle vom festen in den fl. Zustand. (Journ. Franklin Inst. **184**. 675—88. November [Mai] 1917. Princeton, N. J., Palmer Physical Laboratory.) J. Meyer.

W. W. Coblentz und **W. B. Emerson**, *Das Reflexionsvermögen des Wolframs und des Stellits.* Es wurde das Reflexionsvermögen des W in dem Gebiete des Spektrums von 0,5 bis 6 μ mit dem des Ag nach einem neuen Verf. bestimmt, bei dem ein total reflektierendes Prisma gebraucht wurde. Dabei wurden 4 W-Proben in Form von ebenen, hochpolierten Spiegeln angewendet. Die Reflexion des W steigt von 50% bei 0,5 μ plötzlich auf 90% bei 2 μ an. Bei 0,8 μ zeigen die Reflexionskurven des W-Proben eine Ausbuchtung. Eine ähnliche Ausbuchtung bei 1,3 μ zeigt das reine Metall, nicht aber eine unreine Probe. — Das Reflexionsvermögen des Stellits wächst von 65% im Sichtbaren auf 88% bei 9 μ. (Journ. Franklin Inst. **184**. 307. August 1918. Auszug aus dem Scientific Paper Nr. 308 des U. S. Bureau of Standards.) J. Meyer.

M. Luckiesh, *Das ultraviolette Spektrum des Wolframlichtbogens.* Eine Glasbirne, die mit einem Quarzfenster versehen war und Wolframelektroden enthielt, wurde mit Handelsargon, das 20% N_2 enthielt, bis zu einem Drucke von 20 cm Hg gefüllt. Der Lichtbogen, der mit 0,3 bis 5 Amp. erhalten wurde, wurde dann spektrographisch niedergelegt. Bei den niedrigsten Stromstärken ist die ultraviolette Energie zwischen 200 und 300 $\mu\mu$ verhältnismäßig schwach. Bei stärkeren Stromstärken, bis zu 10 Amp., kann das Spektrum zwischen 300 und 400 $\mu\mu$ als fast kontinuierlich betrachtet werden. Der Lichtbogen ist ziemlich beständig und für viele physikalische und chemische Zwecke brauchbar. (Journ. Franklin Inst. **185**. 552—53. April 1918.) J. Meyer.

Manne Siegbahn, *Über das Röntgenspektrum des Wolframs.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **37**. 601; C. **1919**. III. 467.) Zweck der Arbeit ist eine möglichst genaue und vollständige Ausmessung des W-Spektrums, das wegen der Verwendung des Metalles in den technischen Röhren als Antikathode von besonderem Interesse ist. Es wird über die Resultate an der K- und L-Reihe berichtet. Die L-Reihe wird gemeinschaftlich mit **Nils Stenson** untersucht. Nach Sommerfeld läßt sich die L-Reihe in zwei Gruppen mit konstanten Frequenzdifferenzen teilen. Nach den Resultaten des Vfs. sind diese Differenzen nicht vollkommen konstant, sondern nehmen mit wachsender Wellenlänge ab. (Physikal. Ztschr. **20**. 533—36. 1/12. [2/7.] 1919. Lund, Physik. Inst. der Univ.) Byk.

Harry N. Holmes, *Die Bildung von Krystallen in Gelen.* In Übereinstimmung mit früheren Anschauungen wird angenommen, daß die Gele Zweiphasensysteme sind u. aus einem Netzwerk bestehen, dessen Kanäle mit Fl. gefüllt sind. Es wird die B. von Krystallen in derartigen Gelen untersucht, indem Wasserglas durch Versetzen mit Salzsäure in Kieselsäuregel verwandelt wird. Die Krystalle werden durch Aufeinanderwirken zweier Lsgg. erzeugt, von denen die eine der Kieselsäurelsg. vor dem Gelatinieren zugemischt ist, während die andere sich auf dem Gel befindet. Es wird angenommen, daß sich in den Kanälen des Gels zuerst ein amorpher, unlöslicher Nd. bildet, indem die obere Lsg. allmählich in das Gel hineindiffundiert. Dieser amorphe Nd. reguliert dann die Diffusionsgeschwindigkeit so, daß der sich neu bildende Nd. Zeit zur Krystallisation findet. Dieser krystallbildende Einfluß der verlangsamten Diffusion konnte festgestellt werden, indem Lsgg. von $AgNO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ gegen einander durch eine Schicht Schwefelblumen diffundierten. Es entstanden so gute *Silberdichromatkrystalle.* Ebenso wie S wirkt Bariumsulfatpulver und Alundum. *Krystallisiertes Gold* konnte durch Diffusion von 8%iger Oxalsäurelösung in Kieselsäuregel mit 1 ccm einer 1%igen Goldchloridlösung in 25 ccm Gel erhalten werden. Wurde statt einer Wasserglaslsg. von der D. 1,06 eine solche von der D. 1,16 verwendet, so traten in dem Gel Gold-

schichten auf, die rot, blau und grün gefärbt waren u. kolloidales Gold enthielten. *Krystallisiertes Kupfer* wurde durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydratlsg. auf verd. $CuSO_4$-Lsg. erhalten. In ähnlicher Weise wurden dann auch noch mehr oder weniger ausgebildete *Krystalle von Bleijodid, rotem Quecksilberjodid, schwarzrotem, basischem Mercurochlorid, Silbersulfat, Silberacetat und basischem Bleichromat* erhalten. In einer Trockenbatterie konnte die B. von mehrere Zentimeter langen Krystallen aus $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ beobachtet werden, die infolge der langsamen Diffusion des $ZnCl_2$ und des NH_3 entstanden waren, das sich bei der Entladung der Zelle gebildet hatte. (Journ. Franklin Inst. **184**. 743—73. Dezember. [26/7.] 1917. Oberlin College, Oberlin, Ohio.) J. Meyer.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Feuerschlagen.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 416—21. — C. **1919**. III. 1042.) Byk.

C. Viola, *Über die Gesetze von Curie und Haüy.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 391; C. **1919**. III. 699.) Vf. stellt den bisher nicht genügend betonten Zusammenhang der Gesetze von Haüy u. Curie klar. Beide sind identisch. Das Gesetz von Curie über das Wachstum der Krystalle illustriert und bestimmt das Gesetz von Haüy über die einfachen rationalen Indices der Flächen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **27**. 421—28. [16/6. 1918.].) Bister.

P. Gaubert, *Übersicht über die neuen Mineralarten. — Colerainit.* (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 58; C. **1920**. I. 361.) Wasserhaltiges Magnesiumsilicoaluminat von der Zus. $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5H_2O$. D. 2,51. Härte 2,5—3. V. in den Drusen eines Pegmatitganges der Old Standard Mine, Black Lake Area und in der Union-Grube, Quebec, als farblose, durchsichtige, hexagonale Lamellen auf einer dichten Gangart von fast derselben Zus. (Eng. Poitevin u. R. P. D. Graham, Canada Dep. of Mines, Museum Bull. **27**. 66. 28.2. 1918). — *Collbranit.* Ein sehr eisenreicher Pyroxen der Hedenbergitgruppe. Schwarze, nadelförmige, sternförmig angeordnete Krystalle, bisher für Ilvaït gehalten. V. Suan Mine, Hol Kol, Corea, in Marmor (D. F. Higgins, Econ. Geol. **13**. 19). — *Gilpinit.* Wasserhaltiges Uran- und Kupfersulfat von der Zus. $(Cu, Fe, Na_2)O \cdot UO_3 \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$. D. $>$ 3,32. Härte 2. Blaßgrün bis kanariengelb. V. in Gilpin Co (Colorado) auf Kupfererz oder Uraninit zusammen mit Gips (E. S. Larsen u. G. V. Brown, Am. Min. **2**. 75. [1917]). (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 224—26. [12/12. 1918.].) Bister.

P. Gaubert, *Übersicht über die neuen Mineralarten. — Cornetit.* Etwas As-haltiges Kupfer-Kobaltphosphat, vielleicht hydroxylgruppen- oder fluorhaltig, von azurblauer Farbe. L. in HCl. V. in den Spalten eines Cu-haltigen Sandsteins von Katanga (Cesàro, Annal. Soc. Geol. de Belgique, Anhang zu Bd. **39**, und H. Buttgenbach, Die Mineralien und Gesteine, Lüttich 1916). — *Racewinit.* Wasserhaltiges Al-, Fe- u. Ca-Silicat, ähnlich dem Chlorit, gewöhnlich in schwarzen MM. von Steinkohlenglanz, auf frischer Bruchfläche vorübergehend bläulichgrün. D. 1,94. Härte 2,5. W. wird in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temp., vollständig erst in der Hitze abgegeben, wobei das Krystallgitter sich nicht merklich verändert. Bei Behandeln mit kochender HNO_3 wird das Mineral durchsichtig und braun. V. in der Grube Highland Boy in Bingham, Utah. Das Mineral stellt das letzte Prod. der hydrothermalen Umwandlung des Kalksteins dar, der in der Nähe von einem Porphyr durchbrochen ist. (A. N. Winchell, Economic Geology **13**. 611. Dez. 1918). — *Oliverait.* Wasserhaltiges Zirkoniumtitanat von der Zus. $3ZrO_2 \cdot 2TiO_2 \cdot 2H_2O$. Amorphe, schwarze M. Zersetzungsprod. des Euxenits von Santa Clara, in der Nähe von Tocantins (Minas Geraes). (T. H. Lee, Amer. Journ. Science, Silliman [4] **47**. 128). (Bull. Soc. franç. Minéral. **42**. 134—36. [13/3.* 1919.].) Bister.

G. Ponte, *Der Anhydrit in den von der Lava des Stromboli mitgerissenen Blöcken.* Die von der Lava des Stromboli mitgerissenen Gesteinsblöcke stellen eine blasige, doleritische M. dar, die zum Teil in ein weißliches Gestein umgewandelt ist. In den kleinen Höhlungen und Blasen sowohl des weißlichen Gesteins, wie des Dolerits, finden sich reichlich klare, glänzende, meist prismatische und häufig tafelförmige Anhydritkrystalle mit stark abgerundeten Kanten. Die Spaltflächen nach der Basis zeigen perlmutterartigen, die nach der Vertikalfläche glasartigen Glanz D. 2,981. Der Vers., durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen Luminescenz zu erregen, mißlang. Die Analyse ergab folgende Zus.: CaO 42,09, SO_3 57,79, BaO 0,04, SrO 0,06, SiO_2 Spuren, Fe_2O_3 0,02%. Der Anhydrit kann nicht durch direkte Pneumatolyse entstanden sein. Wahrscheinlicher ist, daß zunächst durch Einw. von HCl bei hoher Temp. auf Ca-Silicat $CaCl_2$ entstanden sei, und daß hierauf nachträglich Schwefelsäure eingewirkt habe. Die Frage, ob der Anhydrit und der Baryt sich in isomorpher oder in mechanischer Mischung befinden, ist noch nicht gelöst. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **26**. 348—50. [16/12.* 1917.] Catania, Min. Inst. d. Univ.) Bister.

A. Lacroix, *Die mineralogische und chemische Konstitution der Laven der Vulkane Tibestis.* Zunächst werden die vulkanischen Gesteine des Koussi (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1237; C. **1920**. I. 7) beschrieben. Folgende Laven sind analysiert worden: 1. rhyolithischer Obsidian; 2. Syenit vom Tor von Yono; 3. Latit (Übergang zum Trachyt) von Yi Era; 4. grünlicher Trachyt; 5. porphyrischer Trachyt; 6. phonolytischer Bimsstein; 7. dichter Basanitoïd von Lantaï Kouroui; 8. basanitoide Schlacke. Diese Gesteine bilden eine sehr gleichförmige petrographische Reihe, in der mit einer Ausnahme der Na_2O-Gehalt vor K_2O vorherrscht. Typen mit viel freiem SiO_2 kommen nicht vor. In einigen finden sich Feldspatvertreter, und zwar sowohl in den hellen Gesteinen, wie in den sehr basischen. Trotz des Reichtums der hellen Typen an Alkali ist ihr Kalkgehalt ziemlich hoch. — Von den übrigen Gesteinen Tibestis sind untersucht und analysiert worden: 9. rhyolithischer Bimsstein von Daski; 10. rhyolithischer Obsidian von Zoumri; 11. obsidianischer Dellemit von Zoumri-Modra; 12. andesitischer Dacitoid, Oued Modra; 13. Andesit-Labradorit von Oued Modra; 14. Labradorit mit Labrador von Oyoudi, Plateau östlich von Zoumri. Diese Gesteine des größeren Tibesti nordöstlich von Koussi sind ziemlich verschieden von denen des Vulkans. Hier finden sich keine Typen mit fehlendem SiO_2 und keine Feldspatvertreter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 401—7. [18/8.* 1919].) Bister.

Gustavo Cumin, *Der Liparit des Montagnola bei Civitavecchia.* Mineralogische und chemische Beschreibung eines Liparits von dem bisher in der Literatur nur unter dem Namen „Monte Rozzo“ bekannten Hügel bei Civitavecchia. Der Liparit des Montagnola unterscheidet sich von den verwandten Gesteinen der Tolfa und des Sasso durch das Fehlen von Pyroxen und den geringen Gehalt an Kalk-Natronfeldspat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **27**. 126—30. [20/8. 1918.] Rom, Mineral. Inst. d. Univ.) Bister.

G.-B.-M. Flamand, *Über die Entdeckung einer Steinkohlenlinse bei Port-Gueydon.* Vf. beschreibt eine schon vor ca. 10 Jahren untersuchte Steinkohlenlinse etwa 1 km nördlich von Port Gueydon, die sich über Sandsteinen u. Mergeln von Dellys findet, denen sie aber offenbar nicht angehört. Vielmehr scheint sie aus tiefer liegenden Schichten zu stammen. Analyse und Prüfungsergebnis der Kohle ist beigefügt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 700—1. 20/10. [13/10.*] 1919.) Bister.

Jean Chautard, *Das Aufsuchen der Petroleumlager.* Nach zusammenfassender Besprechung der Entstehung des Erdöls und der geologischen Verhältnisse der wichtigeren Öllager wird die Bedeutung der Kenntnis der Stratigraphie und der

Tektonik des zu durchsuchenden Terrains, sowie die praktische Ausführung der Versuchsbohrungen geschildert. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**. 278 bis 285. 15/5. 1919.) Bister.

J. W. Sale und **W. W. Skinner**, *Die vertikale Verteilung des gelösten Sauerstoffs und die Präcipitation durch Salzwasser in gewissen Flutwässern.* Es wird gezeigt, daß die unteren Schichten gewisser Flutwässer weniger gel. Sauerstoff enthalten als die oberen. Dies ist auf eine Schichtung des W. zurückzuführen, die durch die spezifische Schwere des nach unten strömenden Seewassers veranlaßt wird. Die Verarmung der unteren Schichten an O_2 wird durch natürliche Faktoren bewirkt und ist im September am größten. Die Fällung und Sedimentation von Stoffen unter dem Einflusse des Seewassers in Flutwässern wird graphisch dargestellt und auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Fischzucht hingewiesen. (Journ. Franklin Inst. **184**. 837—48. Dezember [Juni] 1917. Washington, Wasserlaborat. des Bureau of Chemistry, U. S. Department of Agriculture.) J. Meyer.

Rose Stoppel, *Leitfähigkeit und Ionengehalt der Atmosphäre im geschlossenen Raum bei konstanten Licht- und Temperaturverhältnissen.* Die Beobachtungen sind durch eine Unters. der Vf. der periodischen Erscheinungen bei Pflanzen angeregt (Ztschr. f. Botanik **8**. 609), bei denen sich gezeigt hatte, daß der sogenannte Pflanzenschlaf außer von dem Wechsel von Licht- und Temp.-Intensitäten von einem tagesperiodisch sich ändernden Faktor abhängt, der elektrischer Natur sein muß. Vf. vermutete in den Intensitätsschwankungen der Leitfähigkeit den Faktor, der den Schlaf der Blätter reguliert. Da die Periodizität der Leitfähigkeit in geschlossenen Räumen indes bisher noch nicht nachgewiesen war, hat Vf. sie experimentell untersucht. Der Arbeitsraum war ein Keller des Instituts für allgemeine Botanik in Hamburg, dessen nähere Lokalverhältnisse Vf. genau beschreibt. Die Leitfähigkeit wurde mittels eines Elster- und Geitelschen Al-Blatt-Elektroskops untersucht. Als Zerstreuungskörper diente ein 164 mm langer, 4 mm dicker geschwärzter Metallstab. Der Ionenaspirator war von dem freistehenden Elektroskop durch ein Brett getrennt, damit der durch den Aspirator erzeugte Luftstrom nicht direkt auf den Zerstreuungskörper wirkte. Es wurde nur die negative Leitfähigkeit, bezw. der negative Ionengehalt bestimmt. Die meteorologischen Bedingungen wurden mittels Thermometer, Barograph und eines selbstregistrierenden Psychrometers fixiert. Die Unterss. wurden in jedem Monat einige Tage in dauernder Dunkelheit und mehrere Tage bei konstantem Licht angestellt. Auch der Gang der durchdringenden Strahlung wurde im Versuchsraum einige Monate hindurch beobachtet. Die Intensität der Leitfähigkeit ergab bei dauernder Dunkelheit eine Tagesperiode. In den ersten Morgenstunden, meistens zwischen 2 und 4 Uhr, ist die Zerstreuung am größten, während im Laufe des Tages der niedrigste Wert erreicht wurde. Während der Lichtperiode war die Periodizität der Leitfähigkeit meist weniger ausgesprochen, die Schwankungen größer, und die Intensität besonders in den Wintermonaten eine erheblich gesteigerte. Weder die Schwankungen des Luftdruckes, noch der Temp. und Feuchtigkeit geben eine Erklärung für den rhythmischen Gang der Leitfähigkeitskurve. Die Ionenmenge zeigte in den Dunkelperioden im Winter ebenfalls einen tagperiodischen rhythmischen Wechsel in der Intensität. Im Sommer wurden die Kurven unregelmäßiger. Belichtung wirkt auf die Ionenmenge gerade umgekehrt wie auf die Leitfähigkeit. Der Elektrizitätsverlust im Ionenaspirator war während der Lichtperiode erheblich niedriger, die Schwankung geringer. Die Veränderung der Ionenbeweglichkeit durch das Licht muß sehr erheblich sein, um die gegensätzlichen Resultate bei der Best. der Leitfähigkeit und gleichzeitig des Ionengehaltes miteinander in Einklang zu bringen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 397—415. 28/3. [Januar] 1919. Hamburg, Inst. für allgemeine Botanik.) Byk.

A. Lacroix, *Über die Enstatitdacite der Gegend von Figeac und über eine dem Boninit analoge Enstatitlava ohne Feldspat aus Madagaskar.* Das glasige, äußerlich einem glasigen Basalt sehr ähnliche Gestein der Gegend von Figeac ist schon früher, zuerst von MICHEL-LEVY (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 579) als Enstatitmelaphyr beschrieben worden. Es ist, in mehreren Typen, erneuten Analysen durch RAOULT unterworfen worden und muß nach dem Gehalt an freier SiO_2 als Dacit angesprochen werden. Das paläozoische Gestein wird eingehend beschrieben und mit ähnlichen verglichen. Charakteristisch ist die Ggw. des rhombischen Pyroxens, das Fehlen oder die äußerste Seltenheit von monoklinen Pyroxenen. Aus der Gegend von Malepeyre ist indessen von THÉVENIN eine augitreichere Abart beschrieben worden. Auffällig ist, wie in dem ähnlichen Dacit des Ausbruchs des Pelée auf Martinique von 1902, die Existenz der freien SiO_2 neben Olivineinsprenglingen. — Die Unters. dieser Gesteine ist wieder aufgenommen worden zwecks Vergleichs mit einem Enstatitbasalt ohne Feldspat von Makobo (Madagaskar). der durch seinen Reichtum an Hypersthen große Ähnlichkeit mit dem ebenfalls feldspatfreien als Boninit beschriebenen Gestein der Bonininseln (Japan) hat. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 43—52. [14/3.*] 1918.) BISTER.

J. Barthoux, *Cretaceische vulkanische Gesteine Ägyptens und des Sinai.* Beschreibung und Analysen einer Reihe von Gesteinen südlich Kosseïr (Rotes Meer); ferner Basaltes des Sinai, der sich an die zwischen dem Sinai und der Hochfläche von Tih liegenden Sandsteine anschließt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 697 bis 699. 20/10. 1919.) BISTER.

D. Organische Chemie.

Fréderic Reverdin, *Über die Benzoylierung einiger aromatischer Hydroxyl- und Aminoverbindungen. Berichtigung.* Auf Veranlassung von WEGSCHEIDER stellt Vf. fest (vgl. Helv. chim. acta **1**. 205; C. **1919**. I. 287), daß die von ihm beschriebene *Benzoylierüngsmethode mit Hilfe von Benzoesäuresäureanhydrid, bezw. Benzoesäure in Ggw. von etwas* H_2SO_4 bereits von anderen Autoren angewandt wurde. (Helv. chim. Acta **2**. 729. 1/12. [23/9.] 1919.) SCHÖNFELD.

Harry Hepworth, *Die Absorptionsspektren der Salpetersäureester des Glycerins. Glycerin* ist in n. wss. Lsg. bei 10 mm Schichtdicke völlig lichtdurchlässig. Die Veresterung eines OH mittels HNO_3 ruft eine erhebliche allgemeine Lichtabsorption hervor, die durch weitere Veresterung nicht mehr erheblich geändert wird. In der Reihe *Glycerin-β-mononitrat, -α-mononitrat, α,γ-dinitrat, -α,β-dinitrat, -trinitrat* wächst die Lichtabsorption der wss. Lsg.; *α*-Methylindinitrat absorbiert etwas stärker als das *α,β*-Dinitrat. Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen der Zahl der Estergruppen und dem Absorptionsgrad bei gleicher Verdünnung scheint nicht zu bestehen. Technisches Glycerintrinitrat absorbiert stärker als reines. Die labile, trikline Krystalle, F. 2,0°, und die stabile, Doppelpyramiden, F. 13,1°, Form des Glycerintrinitrats sind physikalische Isomere, denn in wss. Lsg. sind sie identisch. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 840—47. Juli [26/5.] 1919. Ardeer.) FRANZ.

Prafulla Chandra Rây, *Die Einwirkung von Mercuri- und Cuprichlorid auf Mercaptane und Verbindungen, die sich wie Mercaptane verhalten können.* Mercaptane liefern mit H_2PtCl_6 gewöhnlich Verbb. der Zus. R_2S_2PtCl, in denen das Pt dreiwertig ist, da die Verdopplung der Molekel durch B. der Gruppe ⁝Pt·Pt⁝ sehr unwahrscheinlich ist; unter besonderen Bedingungen können Verbb. der Formel R_2S_2Pt mit zweiwertigem Pt entstehen. Aus $HgCl_2$ und *Thiocarbamid* (vgl. ROSENHEIM, MEYER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **49**. 13; C. **1906**. I. 1605) entsteht das Derivat des *ψ*-Thiocarbamids, $[NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot HgCl]HCl$, dessen HCl durch die basische Gruppe gebunden ist, denn die Verb. besitzt eine Dissoziation, die ungefähr so groß ist wie die des NH_4Cl. Mit $PtCl_4$ liefert Thiocarbamid die ent-

sprechende Verb. $[(NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S)_2PtCl_2]HCl$, die nicht als ein Additionsprod. von Thiocarbamid und Platinochlorid (vgl. RATHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 307) aufgefaßt werden kann, weil sonst durch die oxydierende Wrkg. des freiwerdenden Cl Formamidindisulfidhydrochlorid entstehen müßte, was jedoch nicht der Fall ist. Bei Einw. von $CuCl_2$ auf Thiocarbamid wird unter Freiwerden von HCl Verb. $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CuCl$ erhalten. Hiernach wird es sehr wahrscheinlich, daß aus $PtCl_4$ und *Thioacetamid* (KURNAKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **25**. 613) Verb. $[(CH_3 \cdot C(:NH) \cdot S)_2PtCl_2]HCl$ entsteht. *Thiosemicarbazid* verliert bei der Rk. mit $PtCl_4$ ein Mol. NH_3, wobei das Mercaptan von nebenstehender Konstitution gebildet wird, das dann Verb. $[(RS)_3PtCl]HCl$ liefert.



Experimentelles. *Chlorplatinäthylmercaptid*, $C_4H_{10}ClS_2Pt = (C_2H_5S)_2PtCl$, aus H_2PtCl_6 in A. und Alkylmercaptan in A. bei stets überschüssiger H_2PtCl_6, orangegelber Nd. — *Platinoäthylmercaptid*, $C_4H_{10}S_2Pt = (C_2H_5S)_2Pt$, aus H_2PtCl_6 und überschüssigem Äthylmercaptan in A., gelber Stoff. — Bei Zusatz von verd. wss. H_2PtCl_6 zu einer konz. wss. Lsg. des K-Salzes von *2-Thiol-5-thio-4-phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazol* entsteht neben dem freien Mercaptan und dem entsprechenden Disulfid ein oranger Nd., der ein Gemisch der *Verbb.* $(C_8H_5N_2S_3)_3Pt$ und $(C_8H_5N_2S_3)_2Pt$ ist. — *Verb.* $C_4H_9ClS_4Pt = C_2H_4{<}(S)_2{>}PtCl \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot SH$, aus H_2PtCl_6 und *Dithioäthylenglykol* in A., gelbbrauner Nd., der wahrscheinlich durch eine kleine Menge der Verb. $C_2H_4{<}(S)_2{>}PtCl_2$ verunreinigt ist. — *Verb.* $CH_4N_2Cl_2SHg = [NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot HgCl]HCl$, aus Thiocarbamid und $HgCl_2$ in W. oder A., weißer Nd. — *Verb.* $C_2H_7N_4Cl_3S_2Pt = [(NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S)_2PtCl_2]HCl$, aus Thiocarbamid in Aceton und H_2PtCl_6, orangegelber Nd. — *Verb.* $CH_3N_2ClSCu = NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CuCl$, aus $CuCl_2$ und Thiocarbamid in A., weißer Nd. — *Verb.* $C_4H_9N_2Cl_3S_2Pt = [(CH_3 \cdot C(:NH) \cdot S)_2PtCl_2]HCl$, aus H_2PtCl_6 und Thioacetamid in A., braungelber Nd. — *Verb.* $C_2H_4NClSCu = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CuCl$, aus $CuCl_2$ und Thioacetamid in A., fast weißer Nd. — *Verb.* $C_3H_4N_6Cl_2S_3Pt = [(CHN_2S)_3PtCl]HCl$, aus H_2PtCl_6 u. Thiosemicarbazid in W., gelblichweißer Nd. (Journ. Soc. Chem. London **115**. 871—78. Juli 1919. [21/6. 1918.] Calcutta, Univ. College of Science. Chem. Lab.) FRANZ.

A. Wohl und **K. Bräunig**, *Die Darstellung von Glyoxal durch Einwirkung von Ozon auf Acetylen.* Bei der Einw. von Ozon auf Acetylen entsteht Glyoxal. Der Vorgang läßt sich völlig gefahrlos durchführen, wenn die Gase in passender Verd. aufeinander einwirken. Besonders begünstigt wird der allmähliche Verlauf, wenn die Gase eine genügende Menge W. enthalten. (Chem.-Ztg. **44**. 157. 21/2. Danzig-Langfuhr und Zoppot.) JUNG.

S. Reich † und **H. O. Serpek**, *Über einige Reaktionen des Calciumhydrids. Einw. von CaH_2 auf CO.* Nach MAYER und ALTMAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3074; C. **1908**. II. 1243) vollzieht sich diese Rk. folgendermaßen:

$$3CaH_2 + 3CO = CH_4 + 3CaO + 2C + H_2;\ 2C + CaH_2 = CaC_2 + H_2.$$

Vff. fanden, daß neben Methan u. H_2 größere Mengen *Formaldehyd* entstehen. An die beiden Rkk. gliedert sich also als dritte an:

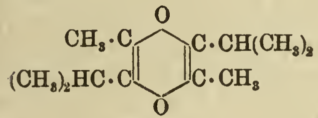
$$CaH_2 + CO = CH_2O + Ca;\quad Ca + 2C = CaC_2.$$

Vff. arbeiteten in der Weise, daß sie CO während 2 Stdn. über KOH, konz. H_2SO_4 u. schließlich über CaH_2 durchgeleitet haben; das CaH_2 wurde auf dunkle Rotglut erhitzt. CH_2O wurde durch eine Reihe von Rkk. als solcher nachgewiesen. Mehr als 16% des CO verwandeln sich in CH_2O. — *Einw. von CaH_2 auf CO_2 und Carbonate.* CaH_2 reagiert sehr leicht mit Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ unter teilweiser B. von *Formiaten* (vgl. ERDMANN, v. D. SMISSEN, LIEBIGs Ann. **361**. 32; C. **1908**. II. 18). Ein inniges Gemisch von CaH_2 u. Carbonat wird schwach erhitzt; die Rk. geht dann von selbst weiter. Nimmt man das Prod. in W. auf, so verbleibt

auf dem Filter viel $Ca(OH)_2$, die Lsg. enthält das Formiat. Aus 7 g $NaHCO_3$ wurden 0,7 g Ammoniumformiat hergestellt. Reaktionsverlauf:

$$2NaHCO_3 + CaH_2 = 2NaHCO_2 + Ca(OH)_2,$$

bezw. zers. sich das Bicarbonat in Carbonat u. CO_2, u. eines dieser Prodd. reagiert dann mit CaH_2. Tatsächlich wurde aus Na_2CO_3 fast dieselbe Ausbeute an Formiat erhalten. — *Einw. von CaH_2 auf Stickstoff.* Reiner, aus $NaNO_2$ u. NH_4NO_3 hergestellter N wurde über auf 500° erhitztes CaH_2 geleitet; es bildet sich *Calciumnitrid*, $3CaH_2 + N_2 = Ca_3N_2 + 3H_2$. — 100 g *Aceton* wurden allmählich in 40 g *CaH_2* eingetragen. Lebhafte Entw. von H_2 und Erwärmung. Das Reaktionsprod. liefert zwei Hauptfraktionen: Kp. 128—130° und 226—236°. Erstere bestand aus *Mesityloxyd*. Die zweite Fraktion entspricht einer Verb. $C_{12}H_{20}O_2$ ($4C_3H_6O = C_{12}H_{20}O_2 + 2H_2O$). Die Verb. ist unl. in Bisulfitlsg.; sie reagiert nicht mit Phenylhydrazin u. Semicarbazid; sie reagiert nicht mit Acetyl- u. Benzoylchlorid, mit Acetanhydrid u. Na. Addiert 4 At. Br (in CS_2-Lsg.). Der Verb. könnte die nebenstehende Formel zukommen. — Erhitzt man während 3 Stdn. 30 g *Chinolin* mit 10 g *CaH_2* auf 220°, so bildet sich *β.β-Dichinolyl.* Beim Erhitzen von *CaH_2* mit *Pyridin* auf 160 bis 165° wurden kleine Mengen von Krystallen, F. 54—56°, erhalten. — Essigester, Bzl., Nitrobenzol, Anthrachinon reagieren nicht mit CaH_2. — CaH_2 erzeugt beim Eintragen in eine äth. Lsg. von *$FeCl_3$* einen braunen Nd. unter lebhafter H-Entw. Der Nd. ist in W. mit saurer Rk. l. und hat die Formel *$Ca_3FeCl_5(C_4H_{10}O)_3$*. (Helv. chim. Acta 3. 138—44. 1/2. 1920. [28/12. 1919.] Genf, Organ.-chem. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.



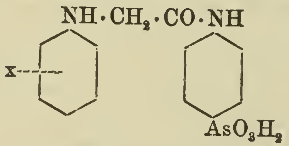
Isidor Greenwald, *Berichtigung.* Die in der früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1110; C. **1919**. III. 781) für *Methylguanidinglyoxylsäure* angegebene Formel wird berichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1876. Nov. 1919.) STEINH.

A. S. Wheeler und **S. C. Smith**, *Die Einwirkung alkalischer Reagenzien auf Schiffsche Basen. I. Die Chloralnitranilingruppe. Schiffsche Basen*, erhalten durch Kondensation von o- und p-*Nitranilin* mit *Chloral*, ergeben mit alkoh. KOH, Na-Methylat, bezw. Na-Äthylat, Oxy-, Methoxy-, bezw. Äthoxyderivate. In jedem Falle ist ein Chloratom ersetzt. Das m-Nitranilinchloralprod. ist gegen die genannten alkal. Reagenzien bereits in der Kälte äußerst empfindlich, es tritt Aufspaltung in die Bestandteile ein. Die Nitrogruppe des Benzolringes des Amins stabilisiert die SCHIFFschen Basen derart, daß alkal. Reagenzien Derivate ergeben; für die m-Stellung gilt die Stabilisierung nicht.

Experimenteller Teil. *Verhalten des N,N'-β,β,β-Trichloräthyliden-bis-o-nitranilins.* N,N'-*β.β β - Dichloroxyäthyliden - bis - o - nitranilin*, $C_{14}H_{12}O_5N_4Cl_2 = CCl_2OHCH(NHNO_2C_6H_4)_2$. Die Trichlorverb. ist nach den Angaben von WHEELER u. WELLER (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1063; C. **1903**. I. 140) hergestellt. 5 g der Trichlorverb. werden in 25 ccm Aceton suspendiert und mit 15 ccm 10%ig. alkoh. KOH versetzt. Die dunkelrote Lsg. wird bis zum Kochen erhitzt und in 5 Vol. Eiswasser gegossen. Aus A. leuchtendgelbe Prismen vom F. 143°, l. in 30 Tln. h. A. oder 120 Tln. k. A., sll. in Aceton und Chlf., wl. in Lg., unl. in W. Mit alkoh. KOH tritt Rotfärbung ein. Mit konz. HCl erwärmt, tritt Zers. ein. — *N,N'-β,β,β-Dichlormethoxyäthyliden-bis-o-nitranilin*, $C_{15}H_{14}O_5N_4Cl_2 = CCl_2OCH_3CH \cdot (NHNO_2C_6H_4)_2$. 2 g der Trichlorverb. in 20 ccm Aceton suspendiert, werden mit 10 ccm Na-Methylatlsg. (enthaltend 5 g Na in 60 ccm CH_3OH) versetzt. Die zum Sieden erwärmte Lsg. wird in 4 Vol. Eiswasser gegossen. Aus A. rechtwinklige, glänzendgelbe Platten vom F. 147°, l. in 25 Tln. h. A. und 100 Tln. k. A. Beim Erwärmen mit wss. KOH tritt Purpurfärbung ein. — *N,N'-β,β.β-Dichloräthoxy-*

äthyliden-bis-o-nitranilin, $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = CCl_2OC_2H_5CH(NHNO_2C_6H_4)_2$. B. in analoger Weise durch Einw. von Na-Äthylat. Aus A. leuchtendgelbe, rechtwinklige Platten vom F. 135°. L. in 50 Tln. h. A. und 100 Tln. k. A. — Derivate der entsprechenden m-Verb. konnten infolge eintretender Zers. nicht erhalten werden. — *Verhalten des N,N'-β,β,β-Trichloräthyliden-bis-p-nitranilins.* Die Oxy- und Methoxyverb. der entsprechenden p-Verb. sind von Wheeler und Glenn (Review of American Chemical Research **9**. 559 [1903]) beschrieben. N,N'-*β,β,β-Dichloräthoxyäthyliden-bis-p-nitranilin*, $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = CCl_2OC_2H_5CH(NHNO_2C_6H_4)_2$. B. durch Einw. von 25 ccm Na-Äthylat (enthaltend 5 g Na in 60 ccm A.) auf eine Suspension von 5 g der Trichlorverb. in 75 ccm Aceton. Das tiefrote Gemisch wird 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann in 5 Tle. Eiswasser gegossen. Aus A. leuchtendgelbe, fächerartige Krystalle vom F. 147°. Mit alkoh. KOH und den Alkoholaten tritt tiefe Rotfärbung ein. Beim Erhitzen mit wss. KOH resultiert eine Grünfärbung. Mit konz. HCl erhitzt, tritt Aufspaltung ein. (Journ. Americ. Chem Soc. **41**. 1862—65. Nov. [23/8.] 1919. Chapel Hill. Univ. of North Carolina, Chem. Lab.) Steinhorst.

Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen.* Teil V. *N-substituierte Glycylarsanilsäuren.* (Teil IV. vgl. Jacobs, Heidelberger, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1610; C. **1920**. I. 373.) Die in der vorliegenden Arbeit besprochenen Verbindungen stehen in naher Beziehung zu den in der vorhergehenden Veröffentlichung beschriebenen Aniliden der Phenylglycin-p-arsinsäure, sie unterscheiden sich von diesen dadurch, daß die Glycinseitenkette umgekehrt ist, und demnach das Arsinsäureradikal ein Substituent des Anilidkernes ist, gemäß der nebenstehenden allgemeinen Formel.



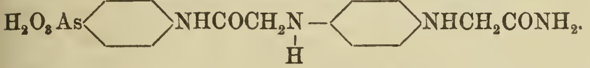
Die Verbb. werden leicht erhalten durch Kochen des Na-Salzes der *Chloracetylarsanilsäure* mit den aromatischen Aminoverbb., die Kondensation erfolgt in wss. Lsg. innerhalb 15—30 Min. Die als Ausgangsmaterial verwendete Chloracetylarsanilsäure ist nach D.R.P. 191548 (C. **1908**. I. 779) hergestellt. Zur Herst. größerer Mengen wird einfach Arsanilsäure mit Chloressigsäure (im Überschuß) auf dem Wasserbade erwärmt. Die substituierten *Phenylglycylarsanilsäuren* ähneln in bezug auf die allgemeinen Eigenschaften den isomeren Aniliden der Phenylglycin-p-arsinsäure, sie wirken als Säuren u. schwache Basen. Die Verbb. sind alle ziemlich schwer l. und haben hohe FF., bezw. Zersetzungspunkte. Die Na-Salze sind im allgemeinen ll.

Experimenteller Teil. *Chloracetylarsanilsäure*, $C_8H_9O_4NClAs = p\text{-}H_2O_3As\cdot C_6H_4NHCOCH_2Cl$. 50 g Arsanilsäure und 150 g trockene Chloressigsäure werden 2 Stdn. in offener Flasche auf dem Wasserbade erwärmt. Man gießt das Reaktionprod. in 1 l gesättigte NaCl-Lsg., filtriert und wäscht gut mit W. aus. Aus h. W. kleine, längliche Plättchen und gezähnte Blättchen. F. (unter Zers.) bei 285°; ll. in h. A., wl. in h. W. und Eg., swl. in k. W., Eg. und Aceton. — *Glycyl-p-arsanilsäure*, $C_8H_{11}O_4N_2As = p\text{-}H_2NCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$. 20 g Chloracetylarsanilsäure werden zu 100 ccm konz. wss. NH_3 gegeben, man erwärmt allmählich auf 30° u. läßt über Nacht stehen. Das überschüssige NH_3 wird durch Erhitzen entfernt, das erhaltene Prod. wird durch verd. HCl gereinigt, die als Nebenprod. gebildete Iminoverb. ist in HCl unl. Die Ausfällung der Arsanilsäure erfolgt mit Na-Acetat. Die reine Verb. resultiert durch Lösen in verd. NaOH und Ausfällen mit CO_2. Kleine, gezähnte, glänzende Platten, die bis 295° nicht schmelzen, swl. in h. W. u. 50%ig. A. Die Verb. reagiert als eine sehr schwache Säure. — *Iminobisacetyl-p-arsanilsäure*, $C_{16}H_{19}O_8N_3As_2 = (p\text{-}H_2O_3AsC_6H_4NHCOCH_2)_2\cdot NH$. Das als Nebenprod. bei der Herst. der Glycyl-p-arsanilsäure erhaltene, in HCl unl. Prod. wird in verd.

NaOH gelöst und mit HCl ausgefällt. Glänzende Rosetten von Mikrokrystallen aus verd. NH_4OH und Eg. Vor dem Filtrieren wird die abgekühlte Lsg. mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Die Verb. ist unl. und schm. nicht bis 285°. — *N-Methylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_9H_{13}O_4N_2As \cdot 2H_2O$ = p-$CH_3NHCH_2CONHC_6H_4As \cdot O_3H_2$. Eine konz. Methylaminlsg., hergestellt aus 25 g Methylaminhydrochlorid u. 60 g k. 25%ig. NaOH-Lsg., wird zu 5 g Chloracetylarsanilsäure gegeben. Man läßt das Gemisch auf Zimmertemp. erwärmen u. entfernt das Methylamin nach 24 Stdn. durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Säure krystallisiert durch Zusatz von Eg. aus. Aus W. lange, seidige, glänzende Nadeln, die bis 275° nicht schmelzen. Unl. in h. A., swl. in h. W., l. in verd. Mineralsäuren, beim Zusatz von $NaNO_2$ resultiert das *Nitrosoderivat* in Form von Scheiben oder Kugeln mkr. Nadeln. — *N-Phenylglycyl-p-arsanilsäure* (*N-Phenylglycinanilid-p'-arsinsäure*), $C_{14}H_{15}O_4N_2As$ = p-$C_6H_5NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$. Die Verb. ist isomer mit Phenylglycinanilid-p-arsinsäure (l. c.). Zur B. werden 2 g Anilin in 15 ccm A. zu einer Lsg. von 4,5 g Chloracetylarsanilsäure in 15 ccm n. NaOH gegeben. Man kocht $^1/_2$ Stde. Aus 50%ig. A. empfindliche, filzige Nadeln; fast unl. in h. W., bis 280° tritt kein Schmelzen ein. Die *Nitrosoverb.* bildet perlmutterartig glänzende Platten. — *m-Oxaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{16}H_{16}O_7N_3As \cdot H_2O$ = m-$HO_2CCONHC_6H_4NHCH_2 \cdot CONHC_6H_4AsO_3H_2$ (p'). 12 g Chloracetylarsanilsäure u. 7,2 g m-Aminooxanilsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 1451; C. **1918**. I. 17) in 80 ccm n. NaOH werden 20 Min. gekocht. Das *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{16}O_7N_3As \cdot HCl$, bildet Aggregate mkr. Federn. Das Hydrochlorid spaltet beim Kochen mit W. HCl ab. Die freie Säure ist in W. unl. und swl. in 50%ig. A. Zersetzungspunkt 179°. — *p-Aminophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{14}H_{16}O_4N_3As$ = p-$H_2NC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$. 8 g p-Acetaminophenylglycinanilid-p'-arsinsäure werden 6 Min. mit 8 Tln. HCl (1 : 1) gekocht, schnell abgekühlt, mit Tierkohle behandel, filtriert und bis zum Verschwinden der Kongorotrk. mit gesättigter Na-Acetatlsg. behandelt. Der erhaltene Nd. wird in HCl (verd.) gelöst, und die Lsg. nach dem Filtrieren mit Na-Acetat, behandelt. Mikrokrystalline Aggregate, die beim Waschen mit W. kolloidal werden. Die Verb. schm. bis 280° nicht. L. in verd. Mineralsäuren und Alkalien, unl. in h. W., swl. in h. 50%ig. A. Die Verb. ist leicht diazotierbar, mit R-Salz resultiert eine Rotfärbung. — *p-Acetaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{16}H_{18}O_5N_3As$. Herst. aus p-Aminoacetanilid durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Mit w. verd. NaOH u. gesättigter Na-Acetatlsg. resultiert das *Na-Salz*, $C_{16}H_{17}O_5N_3AsNa \cdot 7H_2O$. Aus W., welches wenig Na_2CO_3 enthält, flache, glänzende Nadeln. Das Salz ist auch mit A. aus der wss. Lsg. ausfällbar. Die freie Säure wird aus dem Na-Salz mit Eg. in Form glänzender hexagonaler Plättchen erhalten. Swl. in h. W. und 50%ig. A., bis 275° schmilzt die Verb. nicht. — *p-Oxaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{16}H_{16}O_7N_3As \cdot 1,5H_2O$. 14 g Chloracetylarsanilsäure u. 8,4 g p-Aminooxanilsäure werden mit 94 ccm n. NaOH $^1/_2$ Stde. gekocht. Aus sehr verd. h. ammoniakal. Lsg. mit Eg. ausfällbar in Form schwach purpurfarbener Aggregate mkr. Krystalle. Fast unl. in h. W., swl. in h. 50%ig. A., bis 275° tritt keine Zers. ein. Beim Erwärmen mit wss. Alkalien oder HCl (1 : 1) tritt Spaltung ein. — *p-Oxamylaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = p-$H_2NCOCONHC_6H_4NH \cdot CH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$. 21 g Chloracetylarsanilsäure in 70 ccm n. NaOH werden zu einer kochenden Lsg. von 12,6 g p-Aminooxanilamid in ca. 300 ccm Wasser gegeben. Man kocht, bis die gelatinöse M. krystallinisch geworden ist. Nach etwa $^1/_2$-stdg. Kochen wird heiß filtriert und mit h. W. gewaschen. Man suspendiert in viel h. W. und behandelt bis zur fast völligen Lsg. mit Na_2CO_3. Die Lsg. wird heiß filtriert und mit Na-Acetatlsg. ausgesalzen. Durch Versetzen der sehr verd. Lsg. mit Eg. resultieren Büschel mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A., bis 285° schm. die Verb. nicht. — *p-Uraminophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{15}H_{17}O_5N_4As$ =

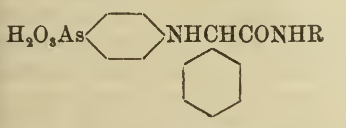
p-$H_2NCONHC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$. 12 g Chloracetylarsanilsäure, 6,1 g p-Aminophenylharnstoff, 40 ccm n. NaOH u. 20 ccm gesättigte Na-Acetatlsg. werden $^1/_2$ Stde. gekocht. Das Na-Salz wird mit 85%ig. A. gewaschen und die Säure mittels Eg. aus der verd. Lsg. ausgefällt, es resultiert eine sphäroide M. mkr. Blättchen, die in 50%ig. A. l. u. in W. wl. sind. Bis 285° schm. die Verb. nicht. — *m-Oxyphenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As \cdot 3,5H_2O$ = m-$HOC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$. Das aus m-Aminophenol erhaltene Reaktionsprod. wird über das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As \cdot HCl$ gereinigt. Aus 10%ig. HCl schwach purpurfarbene Mikrokrystalle, die bis 285° nicht schmelzen, beim Kochen mit W. wird fast die gesamte HCl abgespalten. Das Hydrochlorid wird in W. suspendiert und mit NaOH neutralisiert. Aus verd. alkal. Lsg. mit Eg. resultiert die freie Säure in Form schwach roter, keilförmiger, mkr. Prismen. Bei 80° im Krystallwasser l., die wasserfreie Verb. bildet bei höherem Erhitzen einen Teer; ll. in A., CH_3OH und Aceton, wl. in Eg., aus Eg. in einer anderen Krystallform, wahrscheinlich dem Anhydrid, erhalten. L. in h. W., beim Abkühlen in Form einer käsigen M. ausfällbar. — *p-Oxyphenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_5N_2As \cdot H_2O$. Aus p-Aminophenol herstellbar. Das *Na-Salz*, $C_{14}H_{14}O_5N_2 \cdot AsNa \cdot H_2O$, resultiert aus dem Hydrochlorid in Form mkr. Nadeln. Ll. in h. W., wl. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine schwache lila Färbung. Durch Ansäuern der h. Lsg. des Na-Salzes mit Eg. resultieren Aggregate mkr. Haare, fast unl. in h. W. und h. 50%ig. A. Die wasserfreie Verb. schm. bis 280° nicht völlig. — *m-Carboxamidophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{15}H_{16}O_5N_3As$ = m-$H_2NCO C_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$ (p). B. aus m-Aminobenzamid. Das *Na-Salz*, $C_{15}H_{15}O_5N_3AsNa \cdot H_2O$ ergibt radial angeordnete M. flacher Nadeln. Die freie Säure, aus dem Na-Salz mit Eg. erhalten, bildet mkr. Nadeln, swl. in h. W. und Eg., wl. in h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt bei 248°. — *N-Phenylglycinanilid m-carboxureido-p'-arsinsäure*, $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCOCH_2NHC_6H_4CONHCONH_2$ (m). B. aus m-Aminobenzoylharnstoff. Das *Na-Salz*, $C_{16}H_{16}O_6N_4AsNa \cdot 3H_2O$ ergibt aus h. W. mit A. flache, mkr. Nadeln. Mit Eg. resultiert aus dem Salz die freie Säure in Form sphäroidal angeordneter, mkr. Nadeln. Fast unl. in h. W. und 50%ig. A. Zers.-Punkt bei 280°. — *p-Carboxamidophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{15}H_{16}O_5N_3As$ = p-$H_2NCOC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$ (p). B. aus p-Aminobenzamid. Das *Na-Salz*, $C_{15}H_{15}O_5N_3AsNa \cdot 2H_2O$, bildet glänzende Plättchen, swl. in k. W., l. in h. W. Mit Eg. resultiert die freie Säure in Form mkr. Prismen, unl. in h. W. und 50%ig. A., bis 275° ist die Verb. nicht schmelzbar. — *N-Phenylglycinanilid-p-acetamid-p'-arsinsäure*, $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = H_2O_3AsNHCO CH_2 NHCH_2 $CONH_2$. B. aus p-Aminophenylacetamid. Aus verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. sind Aggregate mkr. Plättchen vom Zersetzungspunkt 256—258° erhalten; swl. in h. W., l. in h. 50%ig. Alkohol und Eg. — *N-Phenylglycinanilid-p-acetureido-p'-arsinsäure*, $C_{17}H_{19}O_6N_4As \cdot 0,5H_2O$ = $H_2O_3AsC_6H_4NHCOCH_2NHC_6H_4CH_2CONHCONH_2$. B. aus p-Aminophenylacetylharnstoff. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz, dann durch Ausfällen der sehr verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. Rosetten mkr. Haare vom Zersetzungspunkt 270—273°. Swl. in h. W. und 50% A. — *N-Phenylglycinanilid-p-oxyessigsäure-p'-arsinsäure*, $C_{16}H_{17}O_7N_2As \cdot 1,5H_2O$ = H_2O_3AsNHCO CH_2 · NHOCH_2COOH. 3 g Chloracetylarsanilsäure und 2 g p-Aminophenoxyessigsäure werden in 20 ccm n. NaOH $^1/_2$ Stde. gekocht. Aus 50%ig. Eg. Kleine, schwachbraune, keilförmige Platten, fast unl. in h. W. u. 50%ig. A. Zersetzungspunkt bei ca. 275°. — *N-Phenylglycinanilid-p-oxyessigsäureamid-p'-arsinsäure*, $C_{16}H_{18}O_6N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCOCH_2NHC_6H_4OCH_2CONH_2$ (p). B. aus p-Aminophenoxyacetamid. Das *Na-Salz*, $C_{16}H_{17}O_6N_3AsNa \cdot 4H_2O$, gibt aus W. mit 2 Vol. A. ausgefällt,

schwachgraue Rosetten flacher, glänzender Nadeln, die mit 85%ig. A. gewaschen werden. Die freie Säure bildet eine wollige M. empfindlicher Nadeln, die in h. W. und 50%ig. A. praktisch unl. sind. Bis 265° schm. die Verb. nicht. — *N-Phenylglycinanilid-p-oxyessigsäureureid-p'-arsinsäure*, $C_{17}H_{19}O_7N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4$·$NHCOCH_2NHC_6H_4OCH_2CONHCONH_2$. B. aus p-Aminophenoxyacetylharnstoff. Das *Na-Salz*, $C_{17}H_{18}O_7N_4AsNa \cdot 4H_2O$, bildet Rosetten kleiner Blättchen. Mit Eg. resultiert die freie Säure in Form federartiger Aggregate kleiner Plättchen, die in heißem W. und 50%ig. Alkohol fast unlöslich sind. Zersetzungspunkt 257 bis 258°. — *N-Phenylglycinanilid-p-glycinamid-p'arsinsäure*, $C_{16}H_{19}O_5N_4As \cdot 1{,}5H_2O$ =



B. aus p-Aminophenylglycinamid. Aus verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. resultieren sphäroidal angeordnete Aggregate von Mikrokrystallen, die an der Luft ockerfarbig werden. Wl. in h. W. und 50%ig. A., bis 285° schm. die Verb. nicht. — *N-Phenylglycinanilid-4,4'-diarsinsäure*, $C_{14}H_{16}O_7N_2As_2 \cdot 0{,}5H_2O$ = $H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$. 4,4 g Arsanilsäure und 6 g Chloracetylarsanilsäure in 40 ccm n. NaOH (2 Mol.) werden ½ Stde. gekocht. Aus verd. alkal. Lsg. mit HCl in Form von Scheiben mkr. Nadeln ausfällbar. Unl. in h. W. und swl. in h. 50%ig. A. Bei 280° schmilzt die Verb. nicht. — *p-Acetophenylglycyl-p-arsanilsäure*, $C_{16}H_{17}O_5N_2As$ = p-$CH_3COC_6H_4$·$NHCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$ (p). Bildung aus p-Aminoacetophenon. Das *Na-Salz*, $C_{16}H_{16}O_5N_2AsNa \cdot 3H_2O$, bildet aus W. kleine, schmale, schwachgelbe, glänzende Plättchen. Die freie Säure bildet radial angeordnete, schwach gelb gefärbte mkr. Nadeln, die bis 290° nicht schmelzen. Unl. in h. W. und swl. in h. 50%ig. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1809—21. Nov. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

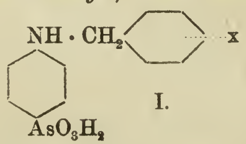
Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen.* Teil VI. *N-(Phenyl-4-arsinsäure)α-phenylglycin und dessen Amide.* (Teil V.: Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1809; vgl. vorst. Ref.) In Erweiterung des allgemeinen Typs von Substanzen, dargestellt durch die substituierten Amide, Ureide u. Anilide der *Phenylglycinarsinsäuren* (vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1585; C. **1920**. I. 367) sind *N-(Phenyl-4-arsinsäure)α-phenylglycin* (s. nebenstehende Formel), sowie dessen Amide, Ureide und substituierten Anilide hergestellt und eingehend untersucht. Mit Ausnahme des Glycins, welches durch Hydrolyse des Amids erhalten ist, sind die Verbb. aus Natriumarsanilat und den Phenylchloracetylaminoverbb. hergestellt. Zur Beschleunigung der Rk. ist NaJ in 50%ig. A. zuzusetzen. Die allgemeinen Eigenschaften der Verbb. dieser Gruppe ähneln denjenigen der einfachen Glycinderivate.

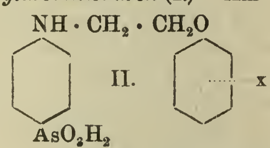


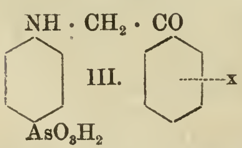
Experimenteller Teil. *N-(Phenyl-4-arsinsäure)α-phenylglycin*, $C_{14}H_{14}O_5NAs$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)COOH$. 30 g des Na-Salzes des N-(Phenyl-4-arsinsäure)-α-phenylglycinamids werden in ca. 5 Tln. 10%ig. NaOH gel. und ca. 15 Min. gekocht. Die Lsg. wird mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Aus viel h. W. glänzende, rhombische Platten. Zersetzungspunkt 202—203°. Swl. in k. W., A. u. Eg., leichter l. in der Wärme. Ll. in Methylalkohol. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)-α-phenylglycinamid*, $C_{14}H_{15}O_4N_2As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)CONH_2$. 87 g Arsanilsäure in 400 ccm n. NaOH werden mit 80 g NaJ, 68 g (1 Mol.) Phenylchloracetamid und 500 ccm A. 4 Stdn. gekocht. Man verrührt die feste M. mit HCl (gegen Kongorot) und reinigt dann über das Na-Salz. Aus diesem mit Eg. mkr. Nadeln, die bis 280° nicht schm. Swl. in h. W. und 50%ig. A., unl. in der Kälte. — *Natriumsalz*, $C_{14}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 3{,}5H_2O$. Aus A. körnige Aggregate von Platten.

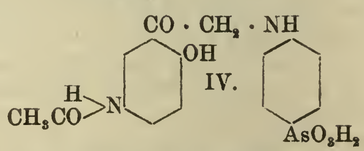
Der Krystallwassergehalt schwankt zwischen 3,5 und 5 Mol. Ll. in W. u. h. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)α-phenylglycinureid*, $C_{15}H_{16}O_5N_3As \cdot H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4 \cdot NHCH(C_6H_5)CONHCONH_2$. 4,4 g Arsanilsäure, 5,3 g (1,25 Mol.) Phenylchloracetylharnstoff, 4 g NaJ, 21 ccm n. NaOH u. 22 ccm A. werden 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Aus dem Na-Salz mit Eg. radial angeordnete M. mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 195—197°. L. in h. W. und 50%ig. A., swl. in der Kälte. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)α-phenylglycin-3'-oxyanilid*, $C_{20}H_{19}O_5N_2As \cdot 1,5H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)CONHC_6H_4OH$-(m). B. in analoger Weise aus 10,5 g m-Phenylchloracetylaminophenol. Mehrfach aus 50%ig. A. purpurfarbene, längliche, mkr. Plättchen. Zersetzungspunkt 155—160°, der der wasserfreien Verb. 200—210°. L. in Methylalkohol und A. (auch verd.). Unl. in h. Aceton. In h. W. tritt Schmelzen ein, beim Abkühlen wird eine Emulsion gebildet. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)α-phenylglycin-4'-uraminoanilid*, $C_{21}H_{21}O_5N_4As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH \cdot (C_6H_5)CONHC_6H_4NHCONH_2$-(p). B. in analoger Weise aus 12,2 g Phenylchloracetylaminophenylharnstoff. Die Verb. wird über das Na-Salz gereinigt. Zersetzungspunkt ca. 255°. L. in h., 50%ig. A., swl. in h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)α-phenylglycin-3'-carbaminoanilid*, $C_{21}H_{20}O_5N_3As$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NHCH \cdot (C_6H_5)CONHC_6H_4CONH_2$-(m). B. in analoger Weise aus 5,9 g m-Phenylchloracetylaminobenzamid. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz. Mikrokrystalle vom Zersetzungspunkt 261—262°. Unl. in h. W. u. 50%ig. A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)-α-phenylglycyl-4-aminophenylacetamid*, $C_{22}H_{22}O_5N_3As \cdot 0,5H_2O$ = p-$H_2O_3AsC_6H_4NH \cdot CH(C_6H_5)CONHC_6H_4CH_2CONH_2$-(p). B. in analoger Weise aus 6,1 g α-Phenylchloracetyl-p-aminophenylacetamid durch 3-stdg. Kochen. Über das Ammoniumsalz gereinigt, aus 50%ig. A. kleine Platten und flache Nadeln. Die gelbe, wasserfreie Verb. schm. (unter Zers.) bei 222—223°. Swl. in h. W., wl. in h., 50%ig. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1822—25. Nov. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) Steinhorst.

Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen.* Teil VII. *Substituierte Benzyl-, Phenoxyäthyl- und Phenacylarsanilsäuren.* (Teil VI.: Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1822; vgl. vorst. Ref.) Aus den vorhergehenden Arbeiten hat sich die Reaktivität der Aminogruppe der *Arsanilsäure* gegen Chloracetylaminoverbb. ergeben. Andere Reihen können erhalten werden durch Verwendung aromatischer Verbb. mit Alkylhalidseitenketten. Benzylchlorid und die substituierten Benzylchloride ergeben mit Natriumarsanilat unter gewissen Bedingungen *Benzyl-*, bezw. *substituierte Benzylarsanilsäuren* (I.). Am leichtesten









verläuft die Rk. bei negativ substituierten Benzylhaliden wie p-Nitrobenzylchlorid, 3-Nitro-4-oxybenzylchlorid, p-Carboxybenzylchlorid und p-Carboxaminobenzylchlorid. Eine andere Gruppe von Verbb. ist erhalten durch Einw. von Natriumarsanilat auf *Phenoxyäthylbromid* und dessen Derivate Salicylamidbromäthyläther und p-Acetaminophenoxyäthylbromid, gemäß der allgemeinen Formel II. Die Rk. zwischen

Natriumarsanilat und Halogenacetylverbb., wie *Phenacylhaliden*, ergibt *Phenacylarsanilsäuren* der allgemeinen Formel III. Diese Verbb. sind gelb u. geben gelbe Lsgg. Alle Verbb. dieser Gruppen wirken als Säuren u. schwache Basen, indem mit Alkalien u. starken Mineralsäuren Salze gebildet werden. Mit Ausnahme der negativ substituierten Benzylderivate sind die Verbb. aus ihren Alkalisalzen leicht durch Eg. regenerierbar.

Experimenteller Teil. I. *Benzyl-p-arsanilsäuren. Benzylarsanilsäure*, $C_{13}H_{14}\cdot O_3NAs$ = p-$C_6H_5CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$. 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH werden 4 Stdn. mit 2,7 g Benzylchlorid, 1,5 g NaJ und 20 ccm A. gekocht. Die rohe Säure wird mit 50%ig. A. und Ä. gewaschen. Aus dem Na-Salz mit Eg. flache, glänzende, mkr. Nadeln. Aus h., 50%ig. A. baumartig verzweigte M. von Mikrokrystallen u. größeren Prismen. Zersetzungspunkt bei 255°. Swl. in h. W., ll. in h. A. und Eg., wl. in der Kälte. Ll. in Methylalkohol und unl. in 10%ig. HCl, l. in konz. HCl. Die *Nitrosoverb.* bildet aus h., essigsaurer Lsg. gelbe Sphäroide mkr. Krystalle. Das *Na-Salz* bildet glänzende, ll. Plättchen. — *p-Nitrobenzylarsanilsäure*, $C_{13}H_{13}O_5N_2As$ = p-$O_2NC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$. 8,8 g Arsanilsäure in 40 ccm n. NaOH, 7 g p-Nitrobenzylchlorid und 40 ccm A. werden 3 Stdn. gekocht. Die gelben Krystalle wäscht man mit 50%ig. A. und Aceton. Die h., verd., alkal. Lsg. ergibt mit Eg. die Säure. Aus 85%ig. A. flache, gelbe, mkr. Nadeln, die bis 280° nicht schm. Unl. in h. W., swl. in h. Methylalkohol u. Eg. — *p-Aminobenzylarsanilsäure*, $C_{13}H_{15}O_3N_2As$ = p-$H_2NC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$. 40 g $FeSO_4$ in 150 ccm W. werden bis zur stark alkal. Rk. mit 25%ig. NaOH versetzt. Nach Zugabe von Eis schüttelt man 5 Min. mit 7 g p-Nitrobenzylarsanilsäure in verd. NaOH. Zur Reinigung wird in verd. Ammoniak gel. und dann angesäuert. Farblose Aggregate mkr. Blättchen vom Zersetzungspunkt 202°. Unl. in h. W. u. 50%ig. A., l. in Alkalien und Säuren, in letzteren leicht diazotierbar, mit R-Salz tritt Kupplung zu einem tiefroten Farbstoff ein. — *3-Nitro-4-oxybenzylarsanilsäure*, $C_{13}H_{13}O_6N_2As\cdot H_2O$ = 3,4$(O_2N)(HO)C_6H_3CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$-(p). Eine h. Lsg. von 11 g Arsanilsäure in 50 ccm n. NaOH wird mit einer Lsg. von 9,5 g 3-Nitro-4-oxybenzylchlorid in 50 ccm h. A. 30 Min. gekocht. Nach dem Abdestillieren des A. werden die gelben Krystalle mit 50%ig. A. u. Aceton gewaschen. Die Reinigung erfolgt über das *Natriumsalz*, welches lange, dünne, gelbe, mkr. Nadeln bildet. Die freie Säure bildet durch Ausfällen mit Eg. Aggregate mkr. Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Aus 85%ig. A. umkrystallisiert, erhält man Krusten kleiner, gelber Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 245—250°. Unl. in h. W., swl. in k. A., Methylalkohol u. Eg., ll. beim Erwärmen. — *3-Amino-4-oxybenzylarsanilsäure*, $C_{13}H_{15}O_4N_2As\cdot 0,5H_2O$. B. durch Reduktion von 9 g 3-Nitro-4-oxybenzylarsanilsäure in verd. NaOH mit einer Ferrohydroxydlsg. hergestellt aus 50 g $FeSO_4$ und verd. NaOH. Fast farblose, mkr. Plättchen, die bis 285° nicht schm. Swl. in h. W. u. 50%ig. A. Eine alkal. Lsg. dunkelt bei längerem Stehen stark nach. Mit $FeCl_3$ resultiert in wss. Suspension eine tiefbraune Farbe. — *p-Carboxybenzylarsanilsäure*, $C_{14}H_{14}O_5NAs$ = p-$HO_2CC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$. Man erwärmt 3,5 g p-Carboxybenzylchlorid in 20 ccm normaler NaOH und 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm normaler NaOH gelinde. Das *Na-Salz*, $C_{14}H_{12}O_5NAsNa_2\cdot 0,5H_2O$, bildet ein fast farbloses, mikrokrystallines Krystallpulver. Mit Eg. resultiert die freie Säure in Form empfindlicher, mkr. Nadeln, die bis 280° nicht schm. Swl. in h., 50%ig. A. u. Eg. Unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — *p-Carboxaminobenzylarsanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_4N_2As$ = p-$H_2NCOC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$. 33 g Arsanilsäure in 150 ccm n. NaOH werden 2 Stdn. mit 25,5 g p-(ω-Chlormethyl)benzamid in 150 ccm A. gekocht. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz. Es sind Scheiben und Federn mkr. Nadeln erhalten. Bis 280° tritt kein Schmelzen ein. Fast unl.

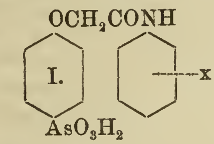
in h. W., 50%ig. A. und Methylalkohol. Das *Na-Salz*, $C_{14}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 2,5H_2O$, bildet aus 50%ig. A. Aggregate dünner Platten. Ll. in W.

II. *Phenoxyäthyl p-arsanilsäuren. Phenoxyäthylarsanilsäure*, $C_{14}H_{16}O_4NAs \cdot H_2O$ = p-$C_6H_5OCH_2CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$. Man kocht eine Lsg. von 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH mit 4 g NaJ und 4 g Phenoxyäthylbromid in 20 ccm A. 24 Stdn. Durch Ausfällen mit W. resultieren glänzende Blättchen, die mit Ä. gewaschen u. über das Na-Salz gereinigt werden. Glänzende Schuppen, die sich bis 280° nicht zers. Swl. in h. W. und Eg., l. in h. Methylalkohol, A. und 50%ig. A. Das *Na-Salz*, $C_{14}H_{15}O_4NAsNa \cdot 3,5H_2O$, gibt aus 85%ig. A. flache, mkr. Nadeln. — *p-Acetaminophenoxyäthylarsanilsäure*, $C_{16}H_{19}O_5N_2As$ = p-$CH_3CONHC_6H_4OCH_2CH_2NH \cdot C_6H_4AsO_3H_2$. B. in analoger Weise durch Kondensation von p-Acetaminophenoxyäthylbromid mit Arsanilsäure. Das Na-Salz gibt mit Eg. in h. Lsg. empfindliche, glänzende Nadeln und Plättchen, die aus 50%ig. A. lange, dünne, schmale Platten ergeben. Bis 275° tritt kein Schmelzen ein. Unl. in h. W., swl. in h. A. und Methylalkohol, l. in h., 50%ig. A. und Eg. Das *Na-Salz*, $C_{16}H_{18}O_5N_2AsNa \cdot 3H_2O$, gibt aus wenig W., mit A. ausgefällt, farblose, mkr. Plättchen. — *p-Carboxaminophenoxyäthylarsanilsäure*, $C_{15}H_{17}O_5N_2As$ = o-$H_2NCOC_6H_4OCH_2CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$. B. in analoger Weise aus Salicylamidbromäthyläther (2-Bromäthoxybenzamid). Aus wenig h., 50%ig. A. keilförmige, mkr. Prismen. Längere Zeit auf 280° erwärmt, tritt Schmelzen unter Zers. ein. Swl. in h. W., l. in h., 50%ig. A. und Eg. Aus der alkal. Lsg. mit Eg. in Form breiter, mkr. Nadeln ausfällbar.

III. *Phenacylarsanilsäuren. Phenacylarsanilsäure*, $C_{14}H_{14}O_4NAs$ = $C_6H_5COCH_2 \cdot NHC_6H_4AsO_3H_2$. Zur B. werden 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH und 4 g ω-Bromacetophenon in 20 ccm A. 1 Stde. gekocht. Aus h., verd., alkal. Lsg. durch Säure in Form schwach gelber, verzweigter Aggregate empfindlicher, mkr. Nadeln ausfällbar. Zersetzungspunkt bei 185—187°. Swl. in den üblichen Lösungsmitteln. Die alkal. Lsg. dunkelt beim Stehen stark nach. In konz. H_2SO_4 ist die Säure mit leuchtend gelber Farbe l. — *2-Oxy-5-acetaminophenacylarsanilsäure*, $C_{10}H_{17}O_6N_2As$ = IV. Eine h. Lsg. von 4,4 g Arsanilsäure in 10 ccm 2-n. NaOH u. 10 ccm A. wird mit 5,5 g 3-Acetamino-6-oxyphenacylbromid versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reinigung erfolgt durch Versetzen der Suspension in HCl (1 : 1) mit konz. HCl bis zur fast völligen Lsg. Die schnell filtrierte Lsg. versetzt man mit dem mehrfachen Vol. h. W. Es fallen dunkelgelbe Aggregate mkr. Plättchen aus, die sich bei 228° zers. Unl. in h. W. und 50%ig. A. In konz. H_2SO_4 mit rötlichbrauner Färbung l. — *3-Acetamino-6-oxyphenacylbromid*, $C_{10}H_{10}O_3NBr$. B. aus Acetophenetidin, Bromacetylchlorid und $AlCl_3$ unter Ausschluß von Feuchtigkeit entsprechend der Chlorverb. (vgl. KUNCKELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 128; C. **1901**. I. 523.) Das rohe Bromid ergibt, mit Chlf. gekocht und Ausfällen des Filtrats mit Lg., einen braungelben Nd. vom F. 133—135°. Ll. in Aceton u. A., wl. in h. Chlf. Die gelbe, alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine tief olivgrüne Färbung, mit wss. NaOH eine orangenrote Färbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1826 bis 1833. Nov. [2/7.] 1919. New York. Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Aromatische Arsenverbindungen.* Teil VIII. *Die Amide der (4-Arsinsäure)-phenoxyessigsäure und die isomeren Phenoxyacetylarsanilsäuren.* (Teil VII: Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1826; vgl. vorst. Ref.) *o-Phenylglykolsäure-p-arsinsäure* [*(4-Arsinsäure)phenoxyessigsäure*] wird durch Einw. von Natriumchloracetat auf Natrium-p-oxyphenylarsinat (D.R.P. 216270; C. **1909**. II. 2105) erhalten. Aus den angestellten Verss. folgt, daß Chloracetylaminoverbb. mit Natrium-p-oxyphenylarsinat substituierte Amide der Phenylglykolsäure-p-arsinsäure der allgemeinen Formel I. ergeben. Die Kondensationen werden in Ggw. eines überschüssigen Mol. NaOH ausgeführt. Die erhaltenen

Arsinsäuren stellen gut krystallisierende Prodd. mit sehr hohem Zers.-Punkt dar, in den üblichen Lösungsmitteln sind dieselben swl. Diese Säuren sind stärker als die Amide der Phenylglycinarsinsäure; aus den Salzen sind dieselben nur mit Mineralsäuren, bezw. viel überschüssiger Eg. ausfällbar. In einer früheren Arbeit (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1809; C. **1920**. I. 616) ist die B. substituierter Glycylarsanilsäuren, durch Kondensation von Amiden mit dem Na-Salz der Chloracetylarsanilsäure beschrieben. Ersetzt man die Amide durch Phenolderivate, so resultieren die substituierten *Phenoxyacetyl-* oder *Phenylätherglykolylarsanilsäuren* der allgemeinen Formel II. Die erhaltenen Verbb. stellen Isomere der Amide der (4-Arsinsäure)-phenoxyessigsäure dar. Die Kondensation ist ebenfalls in Ggw. eines überschüssigen Mol. NaOH auszuführen. Die erhaltenen Prodd. stellen swl. Säuren dar, die stärkere Säuren sind als die Glycylarsanilsäuren. Bei der Reduktion werden Arsinoxyde und Arsenoverbb. erhalten, deren Eigenschaften später beschrieben werden.



II.



Experimenteller Teil. *Derivate der (4-Arsinsäure)-phenoxyessigsäure. (4-Arsinsäure)-phenoxyessigsäuremethylester*, $C_9H_{11}O_6As = p\text{-}H_2O_3AsC_6H_4OCH_2CO_2 \cdot CH_3$. 10 g (4-Arsinsäure)-phenoxyessigsäure werden mit einem Gemisch von 30 g trockenem Methylalkohol und 3 g konz. H_2SO_4 2 Stunden gekocht. Aus h. W. glänzende Platten, die teilweise bei 192—195° (unter Zers.) schmelzen. Ll. in Methylalkohol, h. A. u. W., swl. in k. A. u. k. W. — *4-(Arsinsäure) phenoxyacetamid*, $C_8H_{10}O_5NAs = p\text{-}H_2O_3As \cdot C_6H_4OCH_2CONH_2$. Man gibt 60 g des vorstehenden Esters unter Schütteln und Kühlen zu 360 ccm konz. Ammoniak. Nach 24-stünd. Stehen versetzt man bis zur völligen Lsg. mit W. und entfernt das NH_3 im Vakuum. Die erhaltene Lsg. wird mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Aus h. W. rhombische, mikroskopische Prismen, die bis 280° nicht schmelzen; swl. in k. W. und h. A., ll. in h. W. — *Natriumsalz*, $C_8H_9O_5NAsNa$. Glänzende, in W. ll. Plättchen. — *(4-Arsinsäure)-phenoxyacetanilid*, $C_{14}H_{14}O_5NAs = p\text{-}H_2O_3AsC_6H_4OCH_2CONHC_6H_5$. 5 g Natrium-p-oxyphenylarsinat (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1447; C. **1920**. I. 209), 3 g Chloracetanilid und 3 g NaJ werden in einem Gemisch von 20 ccm n. NaOH und 20 ccm A. 3 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des A. wird mit HCl versetzt. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz, es werden glänzende Plättchen erhalten, die bis 280° nicht schmelzen. Aus h. 50%ig. A., in welchem es wl. ist, kleine Prismen und Massen dünner, mikroskopischer Platten. L. in h. W., A. und Eg., in der Kälte swl. L. in k. Methylalkohol. — *(4-Arsinsäure)-phenoxyacetyl-3-aminophenol*, $C_{14}H_{14}O_6NAs = p\text{-}H_2O_3AsC_6H_4OCH_2CONHC_6H_4OH\text{-}(m)$. 43,6 g p-Oxyphenylarsinsäure in 400 ccm n. NaOH werden mit 38 g m-Chloracetylaminophenol 15 Minuten gekocht. Das mit W. versetzte Gemisch wird mit Eg. angesäuert und mit Tierkohle entfärbt. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz, welches aus wenig h. W. rötliche, glänzende, mkr. Nadeln u. lange, dünne Plättchen ergibt. Die freie Säure wird erhalten durch Ansäuern mit HCl in Form unregelmäßiger, mkr. Blättchen von rötlicher Färbung, die (unter Zers.) bei 238—240° schmelzen. Swl. in h. W. und h. Eg., l. in h. 50%ig. A. — *(4-Arsinsäure)-phenoxyacetyl-4-aminophenol*, $C_{14}H_{14}O_6NAs$. 22 g p-Oxyphenylarsinsäure in 100 ccm 2-n. NaOH (2 Mol.) und 19 g p-Chloracetylaminophenol werden $^1/_2$ Stde. gekocht. Das durch Verdünnen und Ausfällen erhaltene Prod. wird über das Ammoniumsalz und dann über das Na-Salz gereinigt. Die Säure stellt gekrümmte, farblose,

mkr. Krystalle dar, die sich bei 238—240° zersetzen. Swl. in h. W., A. u. Methylalkohol, ll. in h. 50%ig. A. Die Nitrosoverb. stellt sphäroidale, gelbe Krystalle dar. — *(4-Arsinsäure)-phenoxyacetyl-4-aminophenylharnstoff*, $C_{15}H_{16}O_6N_3As$ = p-H_2O_3As·$C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4NHCONH_2$-(p). 8,8 g p-Oxyphenylarsinsäure in 40 ccm 2-n. NaOH, 8 g NaJ und 9,2 g p-Chloracetylaminophenylharnstoff in 40 ccm A. werden 2 Stdn. gekocht. Aus dem Ammoniumsalz resultieren Aggregate mkr. Nadeln. Bis 265° nicht völlig schmelzbar. Unl. in h. W. und 50%ig. A.

Derivate der Phenoxyacetyl-p-arsanilsäure. Phenoxyacetylarsanilsäure, $C_{14}H_{14}O_5NAs$ = $C_6H_5OCH_2CONH·C_6H_4AsO_3H_2$-(p). 4,4 g Arsanilsäure werden in 50 ccm 20%ig. Natriumacetatlsg. gelöst und unter Kühlung und Schütteln mit 4 g Phenoxyacetylchlorid versetzt. Aus h. 50%ig. A. farblose, mkr. Krystalle. L. in h. Methylalkohol und Eg., swl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A. Bei 280° nicht schmelzend. Die gleiche Säure resultiert in geringer Ausbeute durch Kochen von 3 g Chloracetylarsanilsäure in 20 ccm n. NaOH mit 1 g Phenol für 1/2 Stde. — *p-Oxaminophenoxyacetylarsanilsäure*, $C_{16}H_{15}O_8N_2As·H_2O$ = p-$HO_2CCONH·C_6H_4OCH_2CONH$·$C_6H_4AsO_3H_2$-(p). Äquivalente Mengen von Chloracetylarsanilsäure u. p-Oxyoxanilamid werden für sich in den theoretischen Mengen n. NaOH gelöst und dann 20 Minuten gekocht. Über das Ammoniumsalz kremefarbene, mkr. Krystalle, die bis 280° nicht schmelzen. L. in h. W. u. 50%ig. A. — *p-Uraminophenoxyacetylarsanilsäure*, $C_{15}H_{16}O_6N_3As$ = p-$H_2NCONHC_6H_4OCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$-(p). 11,8 g Chloracetylarsanilsäure und 6,5 g p-Oxyphenylharnstoff werden mit 40 ccm 2-n. NaOH 1/2 Stde. gekocht. Die h. Lsg. des Na-Salzes ergibt mit Eg. Aggregate mkr. Spindeln. Zersetzungspunkt 280—283°. Unl. in h. W. und 50%ig. A. Das *Natriumsalz*, $C_{15}H_{15}O_6N_3AsNa·3H_2O$, bildet radial angeordnete Massen kleiner Nadeln. — *o-Carboxamidophenoxyacetylarsanilsäure*, $C_{15}H_{15}O_6N_2As$ = o-H_2NCO·$C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$-(p). B. aus 11,2 g Salicylamid. Aus dem Na-Salz resultieren empfindliche Nadeln, die bis 280° nicht schmelzen. L. in 50%ig. A. und Eg. Das *Natriumsalz*, $C_{15}H_{14}O_6N_2AsNa$. 5,5 H_2O bildet aus 50%ig. A. prismatische Nadeln. — *p-Carboxamidophenoxyacetylarsanilsäure*, $C_{15}H_{15}O_6N_2As$. B. aus 2,8 g p-Oxybenzamid. Aus dem Na-Salz lange, glänzende Nadeln, die bis 280° nicht schmelzen u. in den üblichen Lösungsmitteln unl. sind. Das *Natriumsalz*, $C_{15}H_{14}O_6N_2AsNa$. 7,5 g HO_2 bildet aus wenig h. W. Rosetten langer, flacher empfindlicher Nadeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1834—40. November. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

H. Staudinger und **Jules Meyer**, *Über neue organische Phosphorverbindungen. III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine.* (II. s. Helv. chim. Acta **2**. 619; C. **1920**. I. 651.) *Phenylazid* u. Derivate reagieren viel lebhafter mit Phosphinen, als Diphenyldiazomethan. Bei Triäthylphosphin ist die Rk. explosionsartig. Das primäre Additionsprod. des Phosphins und Phenylazids ist nicht zu fassen, man erhält unter N-Abspaltung *Triphenylphosphinphenylimin*. Derartige Prodd. lassen sich aus verschiedenen aromatischen Aziden und Phosphinen gewinnen. Auch Benzoylazid reagiert analog mit Phosphin. PCl_3 u. Phenylphosphorchlorid reagieren nicht. Von den P-Verbb. sind $(C_6H_5)_3P : O$, $(C_6H_5)_3P : S$ farblos, das Phosphiniminderivat fast farblos und das Diphenylmethylenderivat, $(C_6H_5)_3P = C(C_6H_5)_2$ rot. Das Phosphinmethylenderivat ist sehr reaktionsfähig. Es lagert W., A., Säure leicht an unter B. von quaternären Phosphoniumverbb.: $(C_6H_5)_3P : C(C_6H_5)_2 + HCl \longrightarrow (C_6H_5)_3P[CH(C_6H_5)_2]Cl$. Das Phenylmethylenderivat ist im Gegensatz zu den Ketenen gegen O recht beständig. Mit S bildet sich Triphenylphosphinsulfid u. Thiobenzophenon. — Mit ungesättigten Verbb., wie Thiobenzophenon, Azobenzol, Dimethylamidobenzaldehyd reagiert Triphenylphosphindiphenylmethylen nicht. Diphenylketen ist ohne Einw., Phenylisocyanat setzt sich dagegen um unter B. von *Diphenylketenphenylimin*, $(C_6H_5)_2C : C : N·C_6H_5$. — Die Phosphinimine sollten mit den

Isocyanaten vergleichbar sein. Das Triphenylphosphinphenylimin ist gegen W. u. Säuren beständiger, wird aber beim Kochen mit verd. Säuren zum Phosphinoxyd hydrolysiert. Es reagiert leicht mit Körpern mit Zwillingsbildung. Mit CO_2 liefert es Triphenylphosphinoxyd, mit CS_2 Phenylsenföl und Triphenylphosphinsulfid. Phenylisocyanat wirkt lebhaft ein unter B. von Phosphinoxyd u. $C_6H_5 \cdot N : C : N \cdot C_6H_5$. Die Umsetzung mit Diphenylketen führt wiederum zu Diphenylketenphenylimin. — *Triphenylarsin* und *Triphenylstibin* reagieren weder mit Diazoverbb., noch mit Aziden. Auch bei den Sulfiden war keine Umsetzung zu erreichen. Auch Jodbenzol setzt sich mit Diazokörpern und Aziden nicht um.

Versuchsteil. *Triphenylphosphindiphenylmethylen*, $(C_6H_5)_3P : C(C_6H_5)_2$, erhalten durch Erhitzen von *Triphenylphosphinbenzophenonazin* über den F. Daneben bildet sich *Benzophenonketazin*. Die Zers. wird bei 185—195° im Vakuum vorgenommen. Das Phosphinmethylenderivat ist ziemlich empfindlich. Es wird durch W., A. und alkoholhaltige Lösungsmittel sofort zersetzt. Rote Blättchen aus Bzl. (mit 1 Mol. C_6H_6), bezw. aus Chlf. mit Ä., F. 170—172°. Farblos l. in h. verd. HCl; beim Erkalten fällt das *salzsaure Salz des Triphenylbenzhydrylphosphoniumhydroxyds* aus (weiße Nadeln, F. 240—242°).

Beim Erhitzen mit S in CS_2 bildet sich eine blaue Lsg., die *Thiobenzophenon* u. *Triphenylphosphinsulfid* enthält. Mit CS_2 allein keine Umsetzung. Mit Benzalanilin, Dimethylamidobenzaldehyd und mit Thiobenzophenon keine Rk. Reagiert nicht mit Diphenylketen. — *Triphenylphosphinphenylimin*, $(C_6H_5)_3P : N \cdot C_6H_5$, aus 26,2 g. Triphenylphosphin u. 11,9 g Phenylazid in absol. Ä. Gelbliche Krystalle aus Ä.; F. 131—132°; ll. in Bzl.; swl. in PAe. Ist schwach basisch; etwas l. in verd. HCl u. H_2SO_4, beim Kochen Spaltung in Phosphinoxyd u. Anilin. L. in k. konz. H_2SO_4, beim Verdünnen fällt *Triphenylphosphinoxyd* aus. Wird an Verbb. mit Doppelbindung, wie Benzaldehyd, Benzalanilin u. a. nicht angelagert. Reagiert leicht mit Verbb. mit Zwillingsbindung: Beim Durchleiten von CO_2 bei 130—140° bildet sich *Triphenylphosphinoxyd* und *Phenylisocyanat*. Beim Kochen mit CS_2 bildet sich *Triphenylphosphinsulfid* und *Phenylsenföl*, das in Diphenylthioharnstoff übergeführt wurde. Mit Phenylisocyanat erhält man Triphenylphosphinoxyd; mit Phenylsenföl Triphenylphosphinsulfid. — *Triphenylphosphin-p-tolylimin*, $(C_6H_5)_3P : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, B. analog. Gelbliche Krystalle aus Ä.; F. 134—135°. Beim Einleiten von CO_2 B. von Triphenylphosphinoxyd und p-Tolylisocyanat. Mit CS_2 entsteht Triphenylphosphinsulfid u. Tolylsenföl. — *Triphenylphosphin-m-xylylimin*, $(C_6H_5)_3P : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus m-Xylylazid und Triphenylphosphin; F. 130—131° aus Ä. Setzt sich in gleicher Weise wie das vorige Prod. mit CO_2 u. CS_2 um. — PCl_3 u. $C_6H_5PCl_2$ reagieren nicht mit Phenylazid. — *Phenyldiäthylphosphin*, hauptsächlich *Triäthylphosphin* reagieren im verd. Zustand explosionsartig mit *Phenylazid*. Letztere Umsetzung wurde in absol. Ä. bei —18° in CO_2-Atm. durchgeführt. Es schieden sich orange Blättchen aus; F. 68,5—69,5°. Außerordentlich empfindlich. Nach der Analyse liegt kein primäres Phosphazid, sondern ein sekundäres, N-reicheres vor. Zers. sich beim Stehen. Beim Kochen mit Bzl. N-Entw., beim Erhitzen im Rohr Verpuffung. Die äth. Mutterlauge enthielt *Triäthylphosphinoxyd*. (Helv. chim. Acta 2. 635—46. 1/12. [10.9.] 1919. Zürich. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Frank C. Whitmore, *Organische Quecksilberverbindungen, die sich vom p-Bromdimethylanilin ableiten*. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Einführung von Hg in die o-Stellung zu verschieden substituierten Aminogruppen. — *Quecksilberacetat* reagiert mit *p-Bromdimethylanilin* unter Einführung der Mercuriacetatgruppe, —Hg—O—CO—CH_3, in die o-Stellung. Aus dem *Quecksilber-(2-dimethylamino-5-bromphenyl-)acetat* sind das Chlorid, das Bromid, das Jodid und das Thiocyanat erhalten. Die organischen Quecksilberoxyde dieser Serien sind hergestellt; durch Behandlung mit Äthylformiat resultiert das entsprechende Formiat.

Durch Einw. von Estern resultieren neue organische Quecksilbersalze, die auf anderem Wege nicht herstellbar sind. Das Quecksilberdiphenylderivat ist hergestellt. Der Wechsel des Typus R—Hg—X zu dem Quecksilberdiphenyltyp R_2—Hg wird durch alkal. Reduktionsmittel u. Jodide, Sulfide u. Thiosulfate erreicht. Es ist anzunehmen, daß die Rk. auf der Fähigkeit dieser Substanzen, äußerst stabile komplexe Ionen des Hg zu bilden, beruht. Von den Haliden wird diese Rk. am wirksamsten von den Jodiden erzielt.

Experimenteller Teil. *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)acetat*, $C_{10}H_{12}O_2NBrHg$. 80 g 85%ig. Mercuriacetat werden in 150 ccm h. W., welches 5 ccm Eg. enthält, gelöst. Es wird von gebildetem Mercuroacetat abfiltriert. Die 30° warme Lsg. gibt man zu einer gleich warmen Lsg. von 40 g p-Bromdimethylanilin in 700 ccm 95%ig. A. Die gut verkorkte Flasche läßt man 6 Tage bei Zimmertemp. stehen. Nach der Filtration wird der Rückstand 15 Minuten mit 250 ccm Bzl. gekocht und wiederum h. filtriert. Der in Bzl. unl. Teil (ca. 10%) stellt Mercuroacetat dar. Die Bzl.-Lsg. ergibt beim Abkühlen feine, reinweiße, nadelartige Krystalle vom F. 144°. Die Ausbeute beträgt 74%. Fast unl. in W. und PAe. (Kp. 35—45°). Swl. in Toluol, Ä. u. Chlf. (auch in der Wärme). Wl. in h. Essigäther, Bzl. u. CCl_4. Sll. in h. CH_3OH, A. u. Aceton, sowie in k. CS_2. L. in k. konz. NH_4OH. Das Quecksilber ist sehr fest in dem Atom gebunden, da mit H_2S keine B. von HgS resultiert. — *Salze.* Es sind Salze erhalten durch Einw. alkoh. Lsgg. von $CaCl_2$, NaBr, KJ u Kaliumthiocyanat auf die alkoh. Lsg. des Acetats. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)chlorid*, $C_8H_9NClBrHg$. Aus A. oder Bzl. filzige M. sehr feiner Nadeln vom F. 183°. Die Löslichkeit entspricht dem Acetat. — *Mercuri (2-dimethylamino-5-bromphenyl)bromid*, $C_8H_9NBr_2Hg$. Nadeln vom F. 182°. Leichter l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln als das Chlorid. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)jodid*, $C_8H_9NBrJHg$. Nadeln vom F. 169°. Sll in den organischen Lösungsmitteln. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)thiocyanat*, $C_9H_9N_2BrSHg$. Feine, weiße, sandige Krystalle vom F. 135°, die sich bei 140° zers. Unl. in W. u. PAe., swl. in CCl_4, wl. in Ä, l. in Eg. u. CS_2, sll. in h CH_3OH, A., Essigäther, Bzl., Toluol u. Chlf., sowie k. Aceton. Aus Essigäther umkrystallisierbar. — *Mercuri-(2-dimethylamino 5-bromphenyl)oxyd*, $C_8H_{10}ONBrHg$. B. durch Einw. der berechneten Menge NaOH in A. auf eine alkoh. Lsg. des Acetats. Harte, warzenartige Krystalle vom F. 162°. Praktisch unl. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eg. und Essigäther. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5 bromphenyl)formiat*, $C_9H_{10}O_2NBrHg$. B. durch Erhitzen von 5 g des vorstehenden Oxyds mit 150 ccm Äthylformiat für $^1/_2$ Stunde. Feine, filzige Nadeln vom F. 145°. Leichter l. in W., Chlf. und CCl_4 als das Acetat, in den anderen Lösungsmitteln sind die Löslichkeiten gleich. — *Mercuridi-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)*, $C_{16}H_{18}N_2Br_2Hg$. Zur B. werden 27,6 g Mercuri-(2-dimethylamino-5 bromphenyl)acetat mit 23 g pulverisiertem KJ vermischt und mit 200 ccm A. 8 Stdn. erhitzt. Feine, weiße Nadeln, mehrfach aus h. Bzl. + Lg. (Kp. 35—45°) umkrystallisiert, F. 123°. Auf 30 ccm Bzl. sind 50 ccm Lg. zu verwenden. Leichter l. als das Acetat. Ll. in k. Bzl., Toluol, Ä., CS_2 u. Aceton. Ausbeute 86%. — Es ist eine Reihe von Reagenzien untersucht, die die gleiche Rk., wenn auch in geringerer Ausbeute, zuwege bringen. In 63%ig. Ausbeute resultiert die Verb. durch Einw. alkal. Natriumstannitlsg. — Es sind folgende Salze mit Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -thiocyanat erhalten: Das *Chlorid* vom F. 181°, das *Bromid* vom F. 179°, das *Jodid* vom F. 160° u. das *Thiocyanat* vom F. 130°. Mit Quecksilbersulfat resultiert eine gelbe M., die wahrscheinlich basisches Mercurisulfat, gemischt mit p-Bromdimethylanilin, darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1841—54. Nov. [28/7.] 1919. Minneapolis [Minn.], Univ. of Minnesota, School of Chemistry.)

Steinhorst.

Nellie A. Wakeman, *Reduktion von Dioxythymochinon mittels Palladiumwasserstoff.* Es wird die Reduktion von *Dioxythymochinon* bei Verwendung von Palladiumchlorid als Katalysator beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1873—75. Nov. [5/9.] 1919. Madison, Univ. of Wisconsin, Lab. of Pharmaceutical Chem.) STEINHORST.

H. Staudinger und **Jules Meyer**, *Versuche zur Herstellung neuer Stickstoffverbindungen.* Nach WERNER hat N die Koordinationszahl 4; die fünfte Valenz ist prinzipiell von den anderen verschieden. Es war deshalb interessant, ob man nicht N Verbb. herstellen kann, bei denen 5 Atome oder Atomgruppen gleichartig an N gebunden sind. An Nitrene lassen sich bekanntlich 2 Mol. Diphenylketen nicht anlagern. Es wurde versucht, das Ziel durch Anlagerung von Diphenylketen an Aminomethylenderivate zu erreichen, aber vergeblich. Weiter wurde versucht, Dimethylanilinoxyd mit Diphenylketen in Rk. zu bringen. Das Aminoxyd wirkt aber als Oxydationsmittel, und die Umsetzung verläuft bei Anwendung von 2 Mol. Aminoxyd auf 1 Mol. Keten nach Gleichung I., bei Einw. von 1 Mol. Aminoxyd auf 1 Mol. Diphenylketen nach Gleichung II.; es bildet sich ein Ketenoxyd. Auch auf *Phenylisocyanat* wirkt *Dimethylanilin*oxydierend ein; es entstehen CO_2 u. hochmolekulare, eventuell dem Anilinschwarz ähnliche Verbb. Tert. Amine treten mit Diphenyldiazomethan nicht in Rk. Wohl aber reagieren mit Diazoverbb. tertiäre Phosphine (s. Helv. chim. Acta **2**. 612; nachst. Ref.), dort sind die neuen Verbb. zu erhalten:

I. $2(C_6H_5)(CH_3)_2N:O + (C_6H_5)_2C:CO \longrightarrow 2(C_6H_5)(CH_3)_2N + (C_6H_5)_2C:O + CO_2$.

II. $(C_6H_5)(CH_3)_2N:O + (C_6H_5)_2C:CO \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)_2N + (C_6H_5)_2C{\cdot}CO$.

Experimentelles. *Diphenylketenoxyd*, erhalten durch Versetzen von 1 Mol. *Dimethylanilinoxyd* in Chlf. und Ä. mit 1 Mol. *Diphenylketen* in Ä. — Behandelt man in gleicher Weise 1 Mol. Diphenylketen mit 2 Mol. Dimethylanilinoxyd, so erhält man neben Dimethylanilin und Diphenylessigsäure *Benzophenon.* (Helv. chim. Acta **2**. 608—11. 1/12. [10/11.] 1919. Chem. Lab. Techn. Hochschule. Zürich.) SCHÖNF.

H. Staudinger und **Jules Meyer**, *Über neue organische Phosphorverbindungen.* (Vgl. Helv. chim. Acta **2**. 608; vorst. Ref.) 1. Mitt. Vff. versuchten, Pentaäthylphosphor aus Tetraäthylphosphoniumjodid und Zinkdiäthyl zu gewinnen. Bei tiefer Temperatur erfolgt jedoch keine Anlagerung, über 150° entstehen Butan, ZnJ_2 und Triäthylphosphin. Auch durch Einw. von Zinkäthyl und C_2H_5MgBr auf Triäthylphosphin konnten keine Verbindungen mit fünfwertigem P erhalten werden; es trat keine Reaktion ein. Triäthylphosphin reagiert sehr leicht mit Diphenylketen unter B. der Verb. I. Bei Triphenylphosphin fand keine Rk. statt. Die Verbb. vom Typus I. sind als *Phosphinketeniumverbindungen* anzusehen. In der nachstehenden Tabelle sind Additionsprodd. von Triäthylphosphin mit Körpern mit Zwillingsbildung zusammengestellt.

I.	$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}O\\ \mid\\ C:C(C_6H_5)_2\end{matrix}$	unbeständig	hellgelb
	$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}O\\ \mid\\ C:N{\cdot}C_6H_5\end{matrix}$	unbekannt	—
	$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}S\\ \mid\\ C:N{\cdot}C_6H_5\end{matrix}$	ziemlich beständig	gelb
II.	$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}S\\ \mid\\ C:S\end{matrix}$	ziemlich beständig	rot
	$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}N{\cdot}C_6H_5\\ \mid\\ C:N{\cdot}C_6H_5\end{matrix}$	unbekannt	—

Nach dieser Auffassung wären diese Körper Verbb. von fünfwertigem P, bei

denen das P-Atom mit fünf verschiedenen Gruppen gebunden ist, ohne daß eine dieser Gruppen ionisiert wäre. Alle diese Verbb. dissoziieren leicht und sind in ihrem Verh. mit PCl_5 zu vergleichen. Es käme allerdings noch eine mit Werners Auffassung des P besser harmonierende Formulierung in Frage:

$$(C_2H_5)_3P{=}O{=}C{=}C(C_6H_5)_2 \text{ usw.}$$

Experimentelles. *Diphenylketen + Triäthylphosphin* = I., aus 11,9 g Diphenylketen, 7,3 g. Triäthylphosphin in absol. Ä.; Krystalle, beständig unter Ä.; verschmieren beim Abgießen des Ä. Wird durch W. in Triäthylphosphin und Diphenylessigsäure gespalten; das Prod. sintert bei 80°, bei 100° ist es zersetzt. Beim Erhitzen im Reagensglas entweicht Triäthylphosphin. Unl. in Ä. und PAe., l. in Bzl. mit oranger Farbe und Dissoziation, auf Zusatz von Anilin entsteht Diphenylacetanilid. — Das rote Additionsprod. *Schwefelkohlenstoff + Triäthylphosphin* (II.) sublimiert beim Erhitzen unter Dissoziation; der Dampf ist farblos. Bei sehr hoher Temp. entsteht etwas *Triäthylphosphinsulfid.* Das durch Erhitzen des Prod. II. erhaltene Gemisch von Triäthylphosphin- und CS_2-Dampf wurde unter Evakuieren durch ein heißes Quarzrohr geleitet. In der Vorlage befand sich hauptsächlich das rote Additionsprod. — Das Additionsprod. *Phenylsenföl + Triäthylphosphin* zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten. (Helv. chim. Acta **2**. 612—18. 1/12. [10/9.] 1919. Zürich, Techn. Hochschule.) Schönfeld.

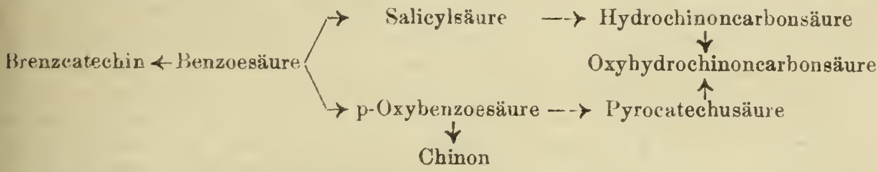
Fr. Fichter und **Eldor Uhl**, *Die elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds und der Benzoesäure.* Elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds. Als Anode diente Pt. Um die leicht eintretende elektrochemische Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin zu verhindern, ist ein Tondiaphragma unentbehrlich. Die Tonzelle wurde luftdicht abgeschlossen und vor Versuchsbeginn der Anodenraum mit CO_2 gefüllt. Als Katholyt und als Anolyt diente 2-n. H_2SO_4. Anodische Stromdichte 0,1 Amp./qcm. Als Kathode diente ein Bleiblechzylinder. Die Verss. wurden mit 10,6 g Benzaldehyd angesetzt. Nach Durchsenden von 400 Amp./min. war noch sehr viel Benzaldehyd unverändert. Nach Ansäuern wurde mit Wasserdampf destilliert und dadurch 1,3 g *Benzoesäure* erhalten. Die Anolyt-Lsg. gab mit $FeCl_3$ Blaufärbung, es war also ein Phenolderivat vorhanden. Unter allen Umständen blieb eine Lücke zwischen der Menge des angewandten Benzaldehyds u derjenigen der gebildeten Prodd. bestehen, so daß angenommen werden muß, die Benzoesäure werde weiter angegriffen und zerstört. — Elektrochemische Oxydation der Benzoesäure. Es gelang nachzuweisen, daß auch in schwefelsaurer Lsg. die Benzoesäure stark angegriffen wird, was aus der CO_2-Entw. hervorgeht. Die Verss. (s. im Original) bieten ein ganz n. Bild einer elektrochemischen Oxydation mit anfänglich zunehmender, später bei abnehmender Konz. des Depolarisators abnehmender CO_2-Entw. Die Ausbeute an CO_2 beträgt kaum $^1/_{12}$ der nach der Formel $C_6H_5COOH + 15\,O + 30$ Farad $= 7\,CO_2 + 3\,H_2O$ ber. Menge von 0,3828 g CO_2/Amp.-Std. CO_2 ist auch nicht das einzige Oxydationsprod. Bei Verss in größerem Maßstab konnten folgende Umsetzungsprodd. gefaßt werden: *Brenzcatechin*, *Hydrochinon*, Oxyhydrochinoncarbonsäure (?), *Hydrochinoncarbonsäure* F. 199° (nachgewiesen durch Überführung in 5-Methylätherhydrochinoncarbonsäure). Es wurden somit folgende Oxydationsprodd. erhalten:

Brenzcatechin ⟵ Benzoesäure ⟶ Hydrochinoncarbonsäure
Benzoesäure ⟶ Chinon

Es ist anzunehmen, daß die Hydroxylierung der Benzoesäure stufenweise erfolgt, und daß obiges Schema zu ergänzen ist durch Einschiebung von Salicylsäure und p Oxybenzoesäure. — *Die elektrochemische Oxydation der Salicylsäure* in schwefelsaurer Lsg. ergab dieselbe *Hydrochinoncarbonsäure.* Daneben fand sich

eine höher oxydierte Säure, wahrscheinlich Oxyhydrochinoncarbonsäure. Brenzcatechin und Hydrochinon konnten nicht aufgefunden werden. — Die *Oxydation von p-Oxybenzoesäure* lieferte *Protocatechusäure* (nachgewiesen als Veratrumsäure), ferner *Hydrochinon*.

Auf Grund der Verss. mit Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure läßt sich das Oxydationsschema vervollständigen:



Die Säure, in der Vff. die Oxyhydrochinoncarbonsäure vermuten, wurde auch durch elektrochemische Oxydation von Hydrochinoncarbonsäure erhalten. — Benzaldehyd wurde in 0,2-n. H_2SO_4 in einem mit Stopfen und gasdichter Stopfbüchse versehenen, vorher mit CO_2 gefüllten Pulverglase mit Pt-Anode, Tonzelle und Cu-Kathode unter Rühren elektrolysiert. Nach Abtrennung der Benzaldehydschicht wurde die wss. Lsg. mit Ä. extrahiert und mittels Bzl. von Benzaldehyd u. Benzoesäure befreit. Der unl. Teil enthielt braune Stoffe, die durch Fällung mit Pb-Acetat entfernt wurden. So wurde eine kleine Menge Hydrochinoncarbonsäure isoliert. Auch durch *Elektrolyse von Toluol* kann man so Hydrochinoncarbonsäure erhalten. Durch die Verss. ist nachgewiesen, daß man, vom Benzaldehyd ausgehend, nicht die volle Ausbeute an Benzoesäure, u. vom Toluol ausgehend überhaupt keine Benzoesäure erhält, weil sie zu Phenol- und Polyphenolcarbonsäure weiter oxydiert wird. — Es wurden vergleichende Messungen über die Veränderung des Potentials einer in verd. H_2SO_4 arbeitenden Pt-Anode durch die Ggw. der in Frage stehenden Stoffe ausgeführt. Benzaldehyd: Nachdem er frisch nach der Zugabe das Potential der O-beladenen Pt-Anode etwas herabgesetzt hat, tritt nach 10 Min. eine Steigerung der anodischen Polarisation ein, die schließlich mehr als 0,5 Volt über dem Polarisationswert in H_2SO_4 liegt. Es ist daraus zu schließen, der Benzaldehyd gehe an der Anode in ein *Peroxyd* über. Ähnlich, aber schwächer ist das Bild beim *Benzylalkohol*, was wohl auf die B. von Benzaldehyd zurückzuführen sein wird. Noch schwächer zeigt sich die allmähliche Potentialsteigerung bei *Toluol*. Die *Benzoesäure* veranlaßt nur eine ganz unwesentliche anodische Polarisierung, die unter der mit Toluol erreichten liegt; d. h., auch bei Ggw. von überschüssigem Toluol kann Benzoesäure an einer Pt-Anode weiter oxydiert werden. — Vff. haben das *Dibenzalperoxydhydrat* und *Dibenzaldiperoxyd* (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. **298**. 292) darauf geprüft, ob sie imstande sind, ihren O an überschüssigen Benzaldehyd abzugeben; dies ist tatsächlich der Fall. 1 g Dibenzalperoxydhydrat, 4 g Benzaldehyd und 5 g W. wurden im mit CO_2 gefüllten Einschmelzrohr auf 95° im Schüttelofen erhitzt; es resultierten 0,5 g Benzoesäure. Ohne überschüssigen Benzaldehyd wurde keine Benzoesäure erhalten. Dibenzaldiperoxyd liefert unter denselben Bedingungen mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoesäure. Daraus ergibt sich folgender Oxydationsverlauf des Benzaldehyds. Der Aldehyd wird an der Pt-Anode zu einem Peroxyd oxydiert, das mit dem Aldehyd unter B. von Benzoesäure reagiert. Die intermediäre B. des Peroxyds ist durch die starke anodische Polarisation erwiesen, und diese Erscheinung erklärt, warum die Benzoesäure sofort weiter oxydiert wird. (Helv. chim. Acta **3**. 22—39. 1/2. 1920. [18/10. 1919.] Basel, Anorg. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

Alex Mc Kenzie und **John Kerfoot Wood**, *Die isomeren Tropasäuren.* Das beste Verf. zur Darst. der Tropasäure geht von der Atrolactinsäure (MC KENZIE,

Clough, Journ. Chem. Soc. London **101**. 393; C. **1912**. I. 1660) aus, die bei der Dest. unter vermindertem Druck Atropasäure liefert; letztere vereinigt sich in Ä. mit HCl zu β-Chlorhydratropasäure, die beim Kochen mit wss. Na_2CO_3 in Tropasäure übergeht. Die Konstanten der aktiven Tropasäuren stimmen gut mit den von King (Journ. Chem. Soc. London **115**. 476; C. **1920**. I. 80) angegebenen überein. — *Atropasäure*, aus 20 g *Atrolactinsäure* beim Dest. unter 10—15 mm Druck in 15 Min. in 72% Ausbeute, F. 106—107°, $Kp._{10-15}$ 177—179°. — *β-Chlorhydratropasäure*, $CH_2Cl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$, aus 10 g Atropasäure in 200 ccm reinem Ä. bei langsamem, 2-stdg. Einleiten von HCl, Stehen über Nacht und weiterem 4—5-stdg. Einleiten von HCl, Krystalle aus CS_2, F. 88—89°, 80% Ausbeute. — *Tropasäure*, aus 4 g β-Chlorhydratropasäure bei 3½-stdg. Kochen mit 24,1 ccm 1,73-n. Na_2CO_3, die in 15 Min. zur sd. wss. Lsg. zugesetzt werden, in 70% Ausbeute. Die Reduktion von *Formylphenylessigsäureäthylester* liefert mit verschiedenen Reduktionsmitteln 16 bis 30% Ausbeute an Tropasäure; *Chlortropasäure* konnte nicht zu Tropasäure reduziert werden. — Bei der fraktionierten Krystallisation von tropasaurem Chinin aus absol. A. erhält man *Chinin-d-tropat*, Blättchen aus A., F. 190—191°, 100 ccm der alkoh. Lsg. enthalten bei 13° etwa 0,55 g. — *d-Tropasäure*, $C_9H_{10}O_3$, Nadeln aus Bzl., F. 128—129°, $[\alpha]_D^{16} = +72{,}2°$ ($c = 2{,}695$ in A.), $= +80{,}2°$ ($c = 1{,}515$ in W.). — *l-Tropasäure*, mittels Morphin gewonnen, F. 128—129°, $[\alpha]_D^{13} = -72{,}5°$ ($c = 2{,}578$ in A.), $= -79{,}0°$ ($c = 1{,}538$ in W.). (Journ. Chem. Soc. London **115**. 828—40. Juli [4/6.] 1919. St. Andrews Univ., Dundee. Univ. College.) Franz.

H. Rivier und **Ch. Schneider**, *Über einige Derivate der p-Dimethylaminobenzoesäure. p-Dimethylaminobenzoesäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N$. B. aus der Säure in A. mit konz. H_2SO_4. Krystalle aus wss. A.; F. 67—68°. — *p-Dimethylaminobenzanilid*; Krystalle aus A.; F. 181—182°. — *Chlorhydrat des p-Dimethylaminobenzanilidchlorimids*, $C_6H_5N : C(Cl)C_6H_4N(CH_3)_2HCl$, erhalten durch Erhitzen des Anilids mit PCl_5. Amorphe M., empfindlich gegen Feuchtigkeit, färbt sich an der Luft rot. Unl. in PAe. und Bzl.; sll. in Chlf. — *p-Dimethylaminothiobenzanilid*, $C_{15}H_{16}N_2S$, aus dem Anilid und P_2S_5 in Xylol oder Solventnaphtha. Gelbe Nadeln aus A.; F. 170—171°; l. in HCl u. NaOH, unl. in Essigsäure. (Helv. chim. Acta 2. 717—19. 1/12. [31/10.] 1919. Neuchatel, Chem. Lab. d. Univ.) Schönfeld.

P. E. Verkade und **N. L. Söhngen**, *Der Nachweis von cis-trans-isomeren ungesättigten Säuren mit Hilfe von Schimmelpilzen.* Vff. untersuchten das Verhalten von isomeren (insbesondere von cis-trans-isomeren) organ. Säuren gegenüber Schimmelpilzen. Auch auf diesem Wege konnte keine absolute Sicherheit in bezug auf die Konfiguration dieser Säuren gewonnen werden (vgl. Böeseken, van Loon, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 5; C. **1918**. I. 994). Die Kulturfl. bestand aus Leitungswasser, worin aufgelöst war $^1/_{20}$% KH_2PO_4, $^1/_{20}$% $MgSO_4$, $^1/_{100}$% $FeCl_3$, $^1/_{100}$% $MnSO_4$, $^1/_{20}$% $(NH_4)_2SO_4$ oder $^1/_{20}$% KNO_3. Die Fl. wurde mit ¼% der zu untersuchenden Säure und überschüssigem $CaCO_3$ versetzt. Dann wurde 10 Min. bei 110° destilliert. Die Säuren wurden als Ca-Salze untersucht. Die Verss. mit *Aspergillus niger* (A) wurden bei 30°, die Proben mit Penicillium glaucum (P) bei 22° durchgeführt. Die Ergebnisse waren folgende: *Maleinsäure*: A.—, P.—. *Fumarsäure*: A. gut, P. gut. *Citraconsäure*, *Mesaconsäure*, *Itaconsäure*, *Phenylitaconsäure*: kein Angriff. *Allozimtsäure* —. *Zimtsäure*: A. gut, P. gut. *Glutaconsäure*: A. schwach, P. schwach. *Aconitsäure*: A. gut, P. gut. *Isocrotonsäure*, *Crotonsäure*, *β,β-Dimethylacrylsäure*, *Angelicasäure*, *Tiglinsäure*, *Undecylensäure*: kein Angriff. *Ölsäure*: A. gut, P. gut. *Elaidinsäure*: kein Angriff. *Erucasäure*: A. gut, P. gut. *Brassidinsäure*: kein Angriff. Das Verhalten beider Pilzarten war demnach dasselbe. Typisch ist das verschiedene Verhalten von Öl- und Elaidinsäure, von Eruca- und Brassidinsäure. Der Angriff der Schimmelpilze kann also als biochemische Unterscheidungsmethode zwischen cis-

trans-Isomeren nicht angewandt werden. Auch in bezug auf Sporenbildung waren die Resultate wenig einheitlich. Bei Zimtsäure keine Sporenbildung, gute Sporenbildung bei Mesaconsäure usw. Ganz übereinstimmende Resultate wurden mit beiden Pilzen erhalten, wenn man statt der Ca-Salze die freien Säuren in derselben Weise behandelt. Es trat im allgemeinen kein Wachstum ein. Es wurde die Löslichkeit der untersuchten Säuren in W. und in Olivenöl bestimmt (s. nachstehende Tabelle). Die Ergebnisse zeigen folgendes: Von den beiden Isomeren wird das-

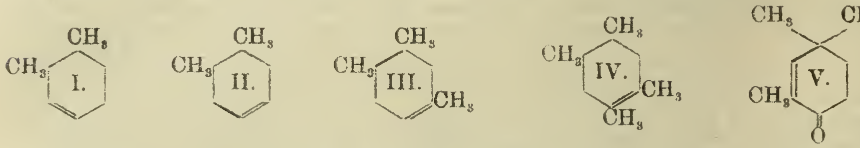
	in 100 g W.	in 100 g Olivenöl	Verteilungszahl 25°
Maleinsäure	80,8	0,089	0,0011
Fumarsäure	0,63	prakt. unl.	sehr klein
Citraconsäure	360	0,49	0,0014
Mesaconsäure	—	0,058	—
Allozimtsäure	0,845	—	—
Zimtsäure	0,0546	1,17	21,4
Aconitsäure	40,0	0,008	0,0002
Isocrotonsäure	∞	∞	—
Crotonsäure	9,40	9,3	1
Undecylensäure	swl.	∞	∞
Ölsäure	unl.	∞	∞
Elaidinsäure	„	7,87 [1])	sehr groß
Erucasäure	„	sehr groß	„ „
Brassidinsäure	„	0,75	„ „

[1]) In Olivenöl gelöste Elaidinsäure krystallisiert beim Abkühlen leicht aus.

jenige, das in Wasser löslicher ist, auch von Olivenöl besser gelöst. Für eine Anzahl dieser Säuren läßt sich das Verhalten gegenüber Schimmelpilzen aus den Verteilungszahlen (= g Substanz in 100 g Öl : g Substanz in 100 g W.) erklären: Fumarsäure und Aconitsäure haben sehr kleine Verteilungszahlen; sie dringen langsam in die Zellen und werden gut assimiliert. Bei Öl- und Erucasäure ist die Verteilungszahl zwar sehr groß, die absol. Löslichkeit in W. ist aber sehr gering. Zimtsäure, Isocrotonsäure und Crotonsäure zeigen kein Wachstum, in Übereinstimmung mit ihrer großen Verteilungszahl bei bedeutender Löslichkeit in Wasser. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 359—69. 25/10. 1919. Rotterdam-Wageningen.) Schönfeld.

K. v. Auwers, *Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Stoffe.* Die vorliegende Arbeit bringt Ergänzungen zu den früheren Beobachtungen (Liebigs Ann. **410**. 287; C. **1916**. I. 101), namentlich bzgl. der *Cyclohexane*, um diese mit den inzwischen (Liebigs Ann. **419**. 92; C. **1919**. III. 862) genauer untersuchten Benzolderivaten zu vergleichen. Als Ausgangsmaterialien dienten im allgemeinen die nach dem Sabatierschen Verf. dargestellten Hexahydroderivate der Phenole, nur aus dem durch Hydrierung von *vic. m-Xylenol* erhaltenen Präparat ließ sich keine reine Verb. isolieren. Außer diesen sekundären Carbinolen wurden einige tertiäre Alkohole untersucht, die aus Cyclohexanonen und Magnesiummethyljodid dargestellt wurden. Die sekundären Carbinole wurden durch Stehenlassen über gelindes Erwärmen mit stärkster Jodwasserstoffsäure und Reduktion der entstehenden Jodide mit Zinkstaub u. Eg.-Jodwasserstoff in die zugehörigen KW-stoffe verwandelt. Zu dem gleichen Zweck wurden die tertiären Cyclohexanole mit PCl_8 behandelt und die entstehenden Chloride mit Natrium und feuchtem Ä. reduziert. Das Gesamtergebnis dieser ergänzenden Unters. faßt Vf. in folgende Sätze zusammen: An einer Reihe weiterer Beispiele ist die Gültigkeit der früher aufgestellten Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Verbb.

bestätigt worden. Einige scheinbare Ausnahmen von diesen Regeln sind beseitigt worden. Die Verss. zur Aufklärung dieser Ausnahmen haben gelehrt, daß bei der Hydrierung von Benzolderivaten je nach der angewandten Methode verschiedene raumisomere Formen der entsprechenden hydroaromatischen Verbb. entstehen. Auch bei einfachen Cyclohexanderivaten können die physikalischen Konstanten der stereoisomeren Modifikationen merklich verschieden sein.



Experimentelles. *1,2-Dimethylcyclohexanol-2*, $C_8H_{16}O$. Aus 1-Methylcyclohexanon-2 mit Magnesiummethyljodid. Kp. 169°. Kp.$_9$ 63—65°. D.$^{20}{}_4$ 0,920. $n_D{}^{20}$ = 1,4596. $E\Sigma$ für $\alpha = -0{,}27$, für $\gamma - \alpha = -2\%$. — *1,2-Dimethylcyclohexylchlorid-2*, $C_8H_{15}Cl$. Aus vorstehender Verb. mit PCl_3. Farbloses Öl. Kp.$_{10}$ 53—54°. D.$^{20}{}_4$ 0,965. $n_D{}^{20}$ = 1,4642. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}08$, für $\beta - \alpha = +8\%$. — *1,2-Dimethylcyclohexan*, C_8H_{16}. Aus vorstehender Verb. mit Natrium u. feuchtem Ä. Kp. 122,5 bis 123,5°. D.$^{20}{}_4$ 0,779. $n_D{}^{20}$ = 1,4292. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}16$, für $\gamma - \alpha = +1\%$. — *1,4-Dimethylcyclohexylchlorid-4*, $C_8H_{15}Cl$. Aus 1,4-Dimethylcyclohexanol-4 und PCl_3. Kp.$_{14}$ 50,5—52°. D.$^{20}{}_4$ 0,943. $n_D{}^{20}$ = 1,4530. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}13$, für $\gamma - \alpha = +5\%$. — *1,4-Dimethylcyclohexan*, C_8H_{16}. Aus vorstehender Verb. mit Natrium und feuchtem Ä. Kp. 119,5—120,5°. D.$^{20}{}_4$ 0,769. $n_D{}^{20}$ = 1,4240. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}25$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. — *1,2-Dimethylcyclohexanol-4*, $C_8H_{16}O$. Aus asymm. o-Xylenol durch Hydrierung. Farbloses, dickes Öl von mentholartigem Geruch. Kp. 188—188,5°. D.$^{20}{}_4$ 0,906. $n_D{}^{20}$ = 1,4570. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}05$, für $\gamma - \alpha = \pm 0\%$. — *1,2-Dimethylcyclohexanon-4*, $C_8H_{14}O$. Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Beckmannscher Mischung. Wasserhelles Öl. Kp. 187°. D.$^{20}{}_4$ 0,906. $n_D{}^{20}$ = 1,4473. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}22$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. — *Semicarbazon*. Warzenförmig verwachsene Nädelchen. F. 189°. — *1,2-Dimethylcyclohexen-3* (I) u. *1,2-Dimethylcyclohexen-4* (II.) konnten nicht in reinem Zustande isoliert werden; ein Gemisch beider entsteht wahrscheinlich aus 1,2-Dimethylcyclohexanol-4 beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. — *1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-5*, $C_9H_{17}Cl$. Aus 1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5 u. PCl_3. Kp.$_{10}$ 53—53,5°. D.$^{20}{}_4$ 0,929. $n_D{}^{20}$ = 1,4550. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}30$, für $\gamma - \alpha = +3\%$. — *1,3,5-Trimethylcyclohexan*, C_9H_{18}. Aus vorstehender Verb. mit Natrium und feuchtem Ä. Kp. 137,5°. Kp.$_{10}$ 25—26°. D.$^{20}{}_4$ 0,772. $n_D{}^{20}$ = 1,4286. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}40$, für $\gamma - \alpha = +4\%$. — *1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4*, $C_9H_{18}O$. Aus Pseudocumenol durch Hydrierung. Kp. 195—197°. Kp.$_{10}$ 79—79,5°. D.$^{20}{}_4$ 0,898. $n_D{}^{20}$ = 1,4582. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}08$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. — *1,2,5-Trimethylcyclohexanon-4*, $C_9H_{16}O$. Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Beckmannscher Mischung. Kp. 194—195°. D.$^{20}{}_4$ 0,895. $n_D{}^{20}$ = 1,4479. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}24$, für $\gamma - \alpha = -1\%$. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}ON_3$. Nädelchen aus Methylalkohol. F. 175,5—176,5°. — *1,2,5-Trimethylcyclohexan*, C_9H_{18}. Aus 1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4 durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure u. dann mit Zinkstaub und Eg. + HJ. Kp. 140—141°. Kp.$_{12}$ 44—45°. D.$^{20}{}_4$ 0,778. $n_D{}^{20}$ = 1,4292. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}22$, für $\gamma - \alpha = +3\%$. — *1,2,5-Trimethylcyclohexen-4*, C_9H_{16} (III.). Aus Hexahydropseudocumenol mit Phosphorpentoxyd. Kp. 144—146°. War vielleicht nicht ganz einheitlich. D.$^{20}{}_4$ 0,805. $n_D{}^{20}$ = 1,4482. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}17$; für $\gamma - \alpha = +3\%$. — *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexanol-4*, $C_{10}H_{20}O$. Aus 1,2,5-Trimethylcyclohexanon-4 u. Magnesiummethyljodid. Kp.$_{18}$ 53,8—81,5°. Kp. 195—196°. Riecht schimmelartig. D.$^{20}{}_4$ 0,897. $n_D{}^{20}$=1,4584. $E\Sigma$ für $\alpha = -0{,}09$, für $\gamma - \alpha = \pm 0\%$. — *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexylchlorid-4*, $C_{10}H_{19}Cl$.

Aus vorstehender Verb. mit PCl_3. Kp.$_{10}$ 69—71°. D.$^{20}{}_4$ 0,936. $n_D{}^{20}$ = 1,4624. $E\Sigma$ für α = 0,17; für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan*, $C_{10}H_{20}$. Aus vorstehender Verb. mit Natrium u. feuchtem Ä. Kp. 160,5—161,5°. D.$^{20}{}_4$ = 0,785. $n_D{}^{20}$ = 1,4341. $E\Sigma$ für α = +0,19; für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexen-4*, $C_{10}H_{18}$ (IV.). Aus 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexanol-4 mit Phosphorpentoxyd. Süßlich riechendes, farbloses Öl. Kp. 165—167°. Gelblich l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von A. goldgelb. D.$^{20}{}_4$ 0,817. $n_D{}^{20}$ = 1,4572. $E\Sigma$ für α = +0,25, für $\gamma-\alpha$ = +5%. — *1,1,3-Trimethylcyclohexan*, C_9H_{18}. Aus 1,1,3-Trimethylcyclohexanol-3 durch Überführung in das Chlorid und Reduktion mit Natrium und feuchtem Ä. Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp. 137—138°. D.$^{20}{}_4$ 0,790. $n_D{}^{20}$ = 1,4362. $E\Sigma$ für α = +0,16; für $\gamma-\alpha$ = +3%. — *1,1,3-Trimethylcyclohexen 2-on-4*, $C_9H_{14}O$ (V.). Aus Cyclogeraniolen über das Nitrosat und Oxim. Kp. 194—196°. D.$^{20}{}_4$ 0,930. $n_D{}^{20}$ = 1,4779. $E\Sigma$ für α = + 0,63, für $\gamma-\alpha$ = +27%. — *1,1,3-Trimethylcyclohexanon-4*, $C_9H_{16}O$. Aus vorstehender Verb. mit Wasserstoff bei Ggw. von Palladium. Kp. 190—191°. D.$^{20}{}_4$ 0,902. $n_D{}^{20}$ = 1,4497. $E\Sigma$ für α = +0,11; für $\gamma-\alpha$ = +1%. (LIEBIGS Ann. **420**. 84—111. 27/1. 1920. [24/6. 1919]. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Charles Edward Fawsitt, *Der Gefrierpunkt von Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung von Lösungen mit mehreren gelösten Stoffen.* Die Unters. der Abhängigkeit der molekularen Gefrierpunktserniedrigung eines Lösemittels durch einen gel. Stoff von der Konz. des letzteren ergab, daß es vorteilhaft ist, die Masse des Lösemittels, W, durch $W + b\,w$ zu ersetzen, wenn w die M. des gel. Stoffs, u. b eine Konstante ist, die von der Natur des Lösemittels und des gel. Stoffs abhängt und bisher nur experimentell bestimmt werden kann. Der Wert von b beträgt für: *Cineol* in Ä. 1,53, *l-α-Phellandren* in Bzl. 0,87, *Äthylalkohol* in W. —0,5, *Rohrzucker* in W. —0,26. Sind mehrere Stoffe in demselben Lösemittel gleichzeitig gel., so ist die Summe der einzelnen Gefrierpunktserniedrigungen bei positiven b-Werten größer, bei negativen b-Werten kleiner als die beobachtete Erniedrigung. Der Fehler wird aber nur klein, wenn man die M. des Lösemittels zu $W + w_1 b_1 + w_2 b_2 + w_3 b_3 + \cdots$ setzt, wobei sich die Indices auf die einzelnen gel. Stoffe beziehen. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 790—801. Juli [14/4.] 1919. Sydney, Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.* XI. *Normale und anomale Rotationsdispersion und deren Berechnungen.* (Bearbeitet von **Arthur Akermann.**) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. **414**. 99; C. **1917**. II. 463.) Es ist früher gezeigt worden, daß in homologen Reihen die „*charakteristische Wellenlänge*“ annähernd konstant bleibt. Dieselbe scheint also lediglich vom Bau und von den Veränderungen des asymmetrischen Komplexes abhängig zu sein. Bedingen neu eintretende Gruppen keinen starken Unterschied, so nennt man das Verhalten des aktiven Körpers in bezug auf die Dispersion normal. Wird die charakteristische Wellenlänge durch Einfügen einer Gruppe oder durch Änderung der Wirkungsverhältnisse um mehr als 10—15 $\mu\mu$ verschoben, so vermutet man relativ oder total anomale Dispersion. Anomale Dispersion kann nach den bisherigen Unterss. zurückgeführt werden auf Häufung negativer Gruppen, ferner auf störende Einflüsse mehrfacher Bindungen, wobei die Nachbarschaft bestimmter Gruppen von wesentlichem Einfluß ist. Die aus mehreren Gliedern einer homologen Reihe ermittelte charakteristische Wellenlänge gestattet, normale Verhältnisse vorausgesetzt, den Verlauf der Dispersion für sämtliche Glieder dieser Reihe festzulegen. In vielen Fällen ergab das Beobachtungsmaterial der letzten Jahre gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Theorie. In anderen Fällen zeigten sich aber auffallende Abweichungen, deren Ursache

nicht aufgeklärt werden konnte. Die Vff. haben deshalb versucht, ein auf alle normal dispersierenden Körper passendes Dispersionsgesetz zu finden. Ein solches Gesetz müßte neben der veränderlichen Wellenlänge und der Ablenkung eine oder mehrere für jeden einzelnen und nur diesem Körper eigene Konstanten enthalten. Die so gewonnenen Konstanten könnten vermutlich als Unterlage dienen zur Beurteilung wichtiger Fragen, wie z. B. Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Entfernung, Größe, Bindungsart, Sättigung, Konstitution usw. der angegliederten Gruppe, ev. auch Veränderungen des asymmetrischen Komplexes. Eine an über 50 Dispersionskurven durchgeführten Rechnung führt zu dem Schluß, daß sich im Bereich des sichtbaren Spektrums die normale Rotationsdispersion organischer Stoffe ausdrücken läßt durch die Formel $\alpha_n = \frac{K_0}{\lambda_n^2 - \lambda_0^2}$, zu der früher schon Lowry und Dickson (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1173; C. **1915**. II. 1130) gelangt sind. Die Vff. zeigen dann in ausführlichen Überlegungen, wie man unabhängig von bestehenden Formeln zu demselben Dispersionsgesetz gelangen kann. Es erweist sich ferner, daß sowohl die Dispersion der fl. in Substanz geprüften Stoffe, wie auch die von Lsgg. der gleichen Gesetzmäßigkeit unterworfen ist. Wenn ein Stoff in Substanz normale Dispersion zeigt, dispergiert er in indifferenten Lösungsmitteln in der Regel ebenfalls normal und umgekehrt. Dieser Satz gilt zunächst nur für fl. optisch aktive Stoffe, wird aber voraussichtlich auch auf solche feste Körper angewandt werden können, die in bezug auf Krystallform keine Asymmetrie aufweisen. Vermutlich darf die Dispersionsformel auch außerhalb des sichtbaren Spektrums angewandt werden. Auf jeden Fall wird sie genügen, wenn es sich darum handelt, ein ungefähres Bild vom weiteren Verlauf der Dispersionskurve (Hyperbel) zu erhalten. In Fällen, wo es nicht auf große Genauigkeit ankommt, empfiehlt sich ein graphisches Darstellungsverf. Schreibt man die Dispersionsformel in der Form $K_0 = [\alpha]_{\lambda n}(\lambda_n^2 - \lambda_0^2) = \mathrm{ctg}\,\varphi$, so wird K_0 als Winkelfunktion definiert. Da K_0 von der Wellenlänge unabhängig ist, muß man beim Auftragen von $1/[\alpha]_n$ auf λ_n^2 eine Gerade erhalten. Die Gerade bildet mit der X-Achse einen Winkel φ ($K_0 = \mathrm{ctg}\,\varphi$) u. schneidet die Abszissenachse in einem Punkte, dessen Abstand vom Koordinatenanfangspunkt λ_0^2 entspricht. Für eine größere Anzahl von Verbb. sind die Kurven im Original wiedergegeben.

Für die Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Drehungsvermögen und Konstitution organischer Verbb. ist es von Wichtigkeit, zu wissen, wann ein Stoff normale oder anomale Rotationsdispersion zeigt, und wenn eine Anomalie vorliegt, zu erfahren, ob es sich um relativ oder total anomale Dispersion handelt. Bei den Verss., die Begriffe durch die Verschiebung der charakteristischen Wellenlänge (λ_a) genauer zu präzisieren, zeigte sich, daß ein Stoff oft auch dann noch normal dispergiert, wenn seine charakteristische Wellenlänge um 30—40 $\mu\mu$ verschoben ist. Dies scheint im Widerspruch zu stehen mit der früheren Definition. Die Vff. zeigen, ausführlich daß 2 Stoffe mit verschiedener charakteristischer Wellenlänge, auch wenn sie derselben Reihe angehören, durchaus normale Rotationsdispersion zeigen können. Besitzt aber ein Körper innerhalb des Maßbereiches eine anomale Dispersion, so wird auch die charakteristische Wellenlänge verschieden sein vom Mittel der betreffenden Körperklasse. Für anomale Dispersionserscheinungen sind starke Verschiebungen der charakteristischen Wellenlänge notwendig, aber nicht hinreichend. Die Vff. gehen dann noch näher auf die Ermittlung der mittleren Fehler u. auf die Berechnung der die Hyperbel eindeutig bestimmenden Werte K_0, bezw. K_m u. λ_0^2 ein. Im Original werden umfangreiche Tabellen der optischen Eigenschaften verschiedener Körperklassen gegeben, die auch die daraus abgeleiteten Konstanten K_0 und die sich auf die Molekularrotation beziehenden Werte K_m und λ_0^2 enthalten. Es ergibt sich, daß das Lösungsmittel

bei der Best. der Rotationsdispersion eine wichtige Rolle spielt, ohne daß sich eine einheitliche Wrkg. des Lösungsmittel feststellen läßt.

Bezüglich der Bedeutung der neuen Konstanten für die Beurteilung des Zusammenhanges zwischen optischer Aktivität und Konstitution ergibt sich folgendes. Werden durch irgendwelchen chemischen Eingriff weder der Verlauf der Dispersionskurve, noch ihre Lage im Koordinatensystem verändert, d. h. kann die Dispersionskurve des ursprünglichen Körpers mit der des veränderten Derivates durch Ausziehen oder Zusammendrücken in der Richtung der y-Achse ($[\alpha]_\lambda$) zur Deckung gebracht werden, so muß das Derivat die gleiche Konstante λ_0^2 besitzen wie der ursprüngliche Körper. Vermutlich steht λ_0^2 in bestimmtem Verhältnis zu den Eigenschwingungen der aktiven Ionen. Werden durch chemische Eingriffe die Eigenschaften des „asymmetrischen Komplexes“ nicht verändert, so werden in der Regel Grundsubstanz und Derivate aktive Ionen mit gleichartigen Eigenschwingungen besitzen, oder mit anderen Worten: Ist der „asymmetrische Komplex“ nicht in Mitleidenschaft gezogen worden, so wird λ_0^2 konstant sein. Der Einfluß, den neu eintretende Gruppen auf λ_0^2 ausüben, soll in einer späteren Arbeit behandelt werden. Für K_m ergibt sich folgende Regel: Ist der eingeführte Rest ein aliphatischer gesättigter KW-stoff, und wurden durch den chemischen Eingriff die optischen Erscheinungen des asymmetrischen Komplexes nicht wesentlich verändert, so bleibt K_m in homologen Reihen annähernd konstant. Diese Regel bestätigt sich auch dann, wenn der eingeführte Rest ein aromatischer KW-stoff ist, vorausgesetzt, daß durch Zwischenschalten einer oder mehrerer Methylengruppen der aromatische Kern außerhalb der direkten Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes gerückt wird. Vergrößerungen von K_m werden bewirkt durch: 1. eine oder mehrere Äthylenbindungen; 2. eine dreifache Bindung; 3. Einrücken eines aromatischen Kerns in die direkte Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes; 4. Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen. Die Regel zeigt, daß der Aktivitätskoeffizient K_m nicht verändert wird durch die Zahl der zum Aufbau des Moleküls notwendigen Gruppen, sondern abhängig ist von der Lagerung der Atome im Raum u. von ihren gegenseitigen Abständen. Besitzt ein Körper mit normaler Rotationsdispersion einen normalen Aktivitätskoeffizienten, so bestehen zwischen den Abständen der einzelnen Atomgruppen u. dem Moleküldurchmesser, bezw. Molvolumen bestimmte Verhältnisse. Werden durch irgendwelche Veränderungen des Moleküls diese Verhältnisse gestört, so läßt sich das daran erkennen, daß der Aktivitätskoeffizient verändert wird. Solche Veränderungen im Molekül können durch Einfügen mehrfacher Bindungen, durch Ringschluß u. auch durch Eintritt von Keton- und Aldehydgruppen erzeugt werden. Der Einfluß einer oder mehrerer Äthylenbindungen, sowie des Ringschlusses können auf Grund theoretischer Überlegungen schon heute mit großer Annäherung a priori festgestellt werden.

XII. Die Rotationsdispersion der Menthylester einiger Ketosäuren. (Bearbeitet von **H. Kägi**.) Da sich in den letzten Jahren die Bedeutung der Rotationsdispersion für die Beurteilung der optischen Verhältnisse ergeben hat, haben die Vff. die früher nur mit einer Lichtart ausgeführten Messungen an optisch aktiven Menthylestern von Ketosäuren wiederholt. Es ergab sich, daß, abgesehen von einigen wenigen Ausnahmen, das fast ausschließlich als Lösungsmittel verwandte Bzl. keinen Einfluß auf die Form der Dispersionskurven, sondern nur auf die Größe der spez. Drehung hat; die „charakteristische Wellenlänge“ λ_a, sowie die Zahl λ_0^2 bleiben innerhalb der erlaubten Grenzen gleich. Bei den bis jetzt untersuchten Körpern der *Acetyl-* u. *Benzoylessigsäurementhylester*reihe scheint demnach durch Lösen in Bzl. das Verhältnis der Keto- zur Enolform nicht bedeutend gestört zu werden. Einzig und allein beim *Acetessigester* (und wahrscheinlich auch bei den Benzalverbb.) findet eine Änderung des Gleichgewichtes statt, was auch da-

durch zum Ausdruck kommt, daß der Ester in Bzl. eine kleine Mutarotation zeigt. Die charakteristische Wellenlänge λ_a dürfte für ganz gesättigte Acetessigsäurementhylester bei etwa 690 $\mu\mu$, für Körper, welche sich im Gleichgewicht von Keto- und Enolform befinden, bei etwa 681 $\mu\mu$ liegen. Die Größe der spez. Drehung wird jedoch von Bzl. ziemlich stark beeinflußt. Die Einführung von Alkylgruppen in die Acetessigsäurementhylester hat nur geringen Einfluß; das Drehungsvermögen wird gewöhnlich etwas herabgesetzt, die Molekularrotation $[M]_\lambda$ ändert sich nur wenig. Von der *Acetbernsteinsäure* ließen sich drei Menthylester darstellen; ihr Drehungsvermögen steht gut im Einklang mit den Konstitutionsformeln. Die Einführung des Diphenylmethanrestes in Acetessigsäurementhylester bewirkt die Entstehung zweier optischer Formen, weil Menthol hier eine sterische Spaltung der racemischen *Diphenylmethylacetessigsäure* hervorruft. Beide Formen, die $(d+l)$- u. die $(l+l)$-Form drehen nach links; die aktive Säure hat nur geringe Eigendrehung. Die Kurven der Rotationsdispersion der beiden Verbb. verlaufen ganz verschieden; λ_a u. λ_0^2 weichen stark ab von den n. für Menthylester geltenden Zahlen. Die $(d+l)$-Form zeigt keine totale, aber eine komplexe Anomalie. Die stark drehende $(l+l)$-Form dispergiert n., ebenso die inaktive Säure. Bei der Synthese des *Benzylacetessigesters* konnte eine stark linksdrehende $(l+l)$-Form erhalten werden, daneben eine niedriger schmelzende, welche die Vff. für das Gemisch von gleich viel $(l+l)$- u. $(d+l)$-Form halten. Die optisch aktiven *Benzylacetessigsäuren* müssen starke Eigendrehung besitzen. Beide Formen dispergieren n. Unter obiger Annahme für die Mischform würde sich für die nicht bekannte $(d+l)$-Form eine stark komplexe anomale Dispersionskurve berechnen. Der schon bekannte *Phenylmethylmethylacetessigester* ist eine durch sterische Spaltung entstandene stark drehende Linksform; die Rotationsdispersion ist n., aber die Kurve ist stark verschoben. Auch der *Diacetylessigester*, bei dem weitgehende Enolisierung zu erwarten ist, besitzt eine stark verschobene Kurve und in Bzl.-Lsg. beginnende komplexe Anomalie der Rotationsdispersion. Während *Benzoylessigester* in jeder Beziehung n. ist, besitzt der *Dibenzoylessigester* eine stark verschobene Kurve. Beim *Phenylbenzoylessigtster* konnte polarimetrisch das Vorhandensein der Keto- u. der Enolform nachgewiesen werden; beide haben in Bzl.-Lsg. starke komplexe Anomalie der Rotationsdispersion. *Brenztraubensäureester* dispergiert n., starke spez. Drehung, direkter Einfluß der $CH_3\cdot CO$-Gruppe; relative Anomalie. *Benzalverbb.* zeigen beträchtliche Unregelmäßigkeiten, in Bzl.-Lsg. komplexe Anomalie der Rotationsdispersion, doch liegt möglicherweise in erster Linie ein Einfluß des Lösungsmittels vor.

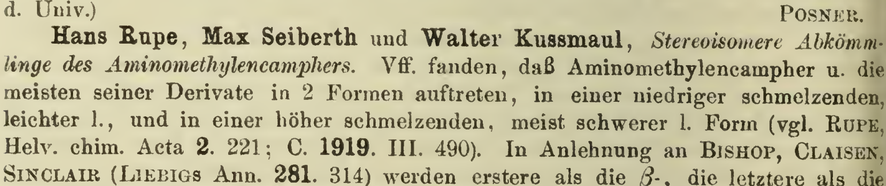
Die Ester der β-Ketonsäuren mit Menthol besitzen eine Konstitution, welche ihre Rotationsdispersion nahe an die Grenzen des n. Verhaltens rückt (Einfluß der Gruppe $-CO-CH_2-CO-$). Daher bewirkt der Eintritt irgendeiner ungesättigten Gruppe oft recht bedeutende Störungen der Rotationsdispersion von einer Größe, wie sie bisher noch nicht beobachtet worden sind. Auf Grund der letzten Abhandlungen unterscheiden die Vff. jetzt vier Klassen von anomaler Rotationsdispersion bei optisch aktiven, organischen Stoffen: 1. Totale Anomalie eines Gemisches zweier mit verschiedenen Vorzeichen drehenden Substanzen (*extramolekulare Dispersionsanomalie* nach Tschugaeff). 2. Totale Anomalie einer Verb., welche zwei verschiedene asymmetrische Komplexe enthält, von denen der eine rechts-, der andere linksdrehend ist (*intramolekulare Dispersionsanvmalie* nach Tschugaeff). 3. Die Kurve der Rotationsdispersion verläuft weder über ein Maximum, noch über ein Minimum, noch nähert sie sich einer Horizontalen, aber λ_a und λ_0^2 sind stark von den Normalzahlen verschoben, beim Auftragen von $1/[\alpha]$ über λ^2 (vgl. oben!) entstehen keine geraden, sondern gekrümmte oder Zickzacklinien (*komplexe Rotationsdispersion* nach Lowry u. Dixon). 4. Anscheinend

u. Verlauf der Kurve, $1/[\alpha]$ über λ^2 gibt gerade Linien, aber λ_a u. λ_0^2 weichen stark von den Normalzahlen ab (*relative Anomalie*). Während die Gründe für die komplexe Anomalie stets leicht zu übersehen sind (meist starke Häufung ungesättigter Gruppen), sind sie bei relativer Anomalie der Rotationsdispersion häufig von feinerer Art, und es soll in der nächsten Zeit versucht werden, hierüber Aufklärung zu schaffen. Zum Schluß besprechen die Vff. noch kurz eine ganz kürzlich erschienene Arbeit von Lowry u. Abram (Journ. Chem. Soc. London **115**. 300; C. **1919**. III. 821.)

Experimentelles. Im Original sind für alle Verbb. die Werte von $[\alpha]$ u. $[M]$ für die Spektrallinien C, D, Hg ($\lambda = 546,3$) u. F, angegeben und die Werte für $[\alpha]_F^{20}/[\alpha]_C^{20}$, für λ_a u. für λ_0^2 in einer Tabelle zusammengestellt. *Cyanessigsäurementhylester*, $C_{13}H_{21}O_2N = CN \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$. Aus Chloressigsäurementhylester und Cyankalium in sd. Methylalkohol. Kp.$_{10}$ 155—160°, weiße Nadeln aus A., F. 83,5°, ll. in Bzl., zll. in A. $[\alpha]_D^{20} = -80,92°$ (Bzl. $p = 10,0$). — *Phenylpropiolsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. Weiße Nadeln, F. 63—64°. $[\alpha]_D^{20} = -72,56°$ (Bzl. $p = 10,0$). — *Äthylacetessigsäurementhylester*, D.$_4^{20}$ 0,9650. $[\alpha]_D^{20} = -63,85°$. — *Diäthylacetessigsäurementhylester*, $C_{18}H_{32}O_3$. Aus Äthylacetessigsäurementhylester mit Natriumalkoholat und Äthylbromid in A. Zähe, farblose Fl. Kp.$_{9,5}$ 161°, D.$_4^{20}$ 0,9638. $[\alpha]_D^{20} = -55,68°$; in Bzl.: $-50,77°$ ($p = 10,0$). — *Isopropylacetessigsäurementhylester*, $C_{17}H_{30}O_3$. Aus dem trockenen Na-Salz des Acetessigsäurementhylesters mit Isopropylbromid in Toluol bei 120—125°. Farblose Fl., Kp.$_9$ 158—159°, D.$_4^{20}$ 0,9603. $[\alpha]_D^{20} = -61,53°$; in Bzl.: $-59,74°$ ($p = 10,0$). — *Diphenylmethylacetessigsäureäthylester*, $C_{19}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Diphenylbrommethan in h. A. Säulchen aus A., F. 89—90°. Als Nebenprod. entsteht *asymm. Diphenyläthan*. Farblose, blau fluorescierende Fl., Kp.$_9$ 147,5—148,5°. — *Diphenylmethylacetessigsäurementhylester*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. Entsteht in zwei optisch isomeren Formen aus Acetessigsäurementhylester in h. Bzl. mit Natrium u. dann mit Diphenylbrommethan. Die beiden Formen lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. schwierig trennen. — *d-Form* (*l-Menthylester der d-Diphenylmethylacetessigsäure*), $C_{27}H_{34}O_3$. Krystallflitter aus A., F. 118°. $[\alpha]_D^{20} = -41,14°$ (Bzl. $p = 10,31$). — *l-Form* (*l-Menthylester der l-Diphenylmethylacetessigsäure*), $C_{27}H_{34}O_3$. Nadeln aus A., F. 90°. $[\alpha]_D^{20} = -65,15°$ (Bzl. $p = 10,0$). — *d + l-Form* (*l-Menthylester der d + l-Diphenylmethylacetessigsäure*), $[\alpha]_D^{20} = -53,69°$ (Bzl. $p = 10,0$). — *Benzylacetessigsäurementhylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. Der nach der Vorschrift von Rupe u. Lenzinger dargestellte Ester läßt sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine der Ester der l-Säure, der andere wahrscheinlich der Ester der d + l-Säure ist: *l-Menthylester der l-Benzylacetessigsäure*. Krystalle aus PAe., F. 68°, $[\alpha]_D^{20} = -121,21°$ (Bzl. $p = 10,0$). — *l-Menthylester der (d + l)-Benzylacetessigsäure* (?). Nadeln aus Eg. + A., F. 48—51°, $[\alpha]_D^{20} = -55,10°$ (Bzl. $p = 10,0$). — *Benzalacetessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. Das Hydrochlorid entsteht aus Acetessigsäurementhylester und Benzaldehyd beim Sättigen mit HCl. Die freie Verb. entsteht aus dem Hydrochlorid durch Schmelzen im Vakuum. $[\alpha]_D^{20} = -10,97°$ (Bzl. $p = 10,0$). — Hydrochlorid, $C_{21}H_{29}O_3Cl$. Nadeln aus A, F. 118°. — *Acetylacetessigsäurementhylester* (*Diacetessigsäurementhylester*), $C_{16}H_{26}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. Aus Diacetessigsäureäthylester und Menthol bei 145—150°, farb- und geruchloses Öl, Kp.$_{11}$ 172—173°. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ sofort tief gelbrote Lsg. Gibt beim Schütteln mit Kupferacetatlsg. ein hellblaues, krystallinisches Cu-Salz. D.$_4^{20}$ 1,0239, $[\alpha]_D^{20} = -79,56°$; in Bzl.: $-66,88°$ ($p = 10,0$). — *Benzoylessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. $[\alpha]_D^{20}$ nach 12 Stdn. $= -64,39°$ (Bzl. $p = 10,0$). — *Benzalbenzoylessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot$

$CO_2C_{10}H_{19}$. $[\alpha]_D^{20} = -78,62^\circ$ (Bzl. $p = 10,0$). — *Styrylbenzoylessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. (*l-Form*), F. 102—103°. $[\alpha]_D^{20} = -86,08^\circ$ (Bzl. $p = 10,0$). — *Phenylbenzoylessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. $[\alpha]_D = +21,10^\circ$ (Bzl. $p = 10,0$); $= -58,91^\circ$ (A. mit 1 Tropfen Piperidin, $p = 1,0845$). — *Dibenzoylessigsäurementhylester* (*Benzoylbenzoylessigsäurementhylester*), $C_{26}H_{30}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. Aus Benzoylessigsäurementhylester in Ä. mit Natrium u. dann mit Benzoylchlorid. Weiße Nädelchen aus A., F. 138,5—139°, zwl. in Ä., Bzl. u. A. $[\alpha]_D^{20} = -64,07^\circ$ (Bzl. $p = 1,00$). — *Acetbernsteinsäure-α-menthyläthylester*, $C_{18}H_{30}O_5 = C_{10}H_{19}O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Acetessigsäurementhylester mit Natrium in A. u. Chloressigsäureäthylester. Kp.$_9$ 192—195°, Kp.$_{0,1}$ 111—112°, D.$_4^{26}$ 1,0295, $[\alpha]_D^{20} = -56,67^\circ$; in Bzl.: $-57,80^\circ$ ($p = 10,0$). — *Acetbernsteinsäure-β-menthyläthylester*, $C_{18}H_{30}O_5 = C_{10}H_{19}O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus Acetessigsäureäthylester in Bzl. mit Natrium u. dann mit Chloressigsäurementhylester. Farbloses, dickes Öl. Kp.$_{12}$ 200—202°. Kp.$_{0,1}$ 116—117°. D.$^{20}_4$ 1,0267. $[\alpha]_D^{20} = -48,80^\circ$; in Bzl.: $-51,59^\circ$ ($p = 10,0$). Bei der Einw. von Menthol auf Acetbernsteinsäurediäthylester entsteht ein Gemisch der beiden vorstehenden Ester. Schließlich wurde für einige der untersuchten Ester durch Bromtitration das Verhältnis von Enolform zu Ketonform bestimmt: *Acetessigsäurementhylester*, 17,37% Enol. — *Äthylacetessigsäurementhylester*, 1,69% Enol. — *Acetylacetessigsäurementhylester*, 72,72% Enol. — *Acetbernsteinsäurementhylester*, 0,65% Enol. — *Benzoylacetessigsäurementhylester* und *Phenylbenzoylessigsäurementhylester* addieren kein Brom. (Liebigs Ann. **420**. 1—84. 27/1. 1920. [9/4. 1919.] Basel, Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

Hans Rupe, **Max Seiberth** und **Walter Kussmaul**, *Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylencamphers.* Vff. fanden, daß Aminomethylencampher u. die meisten seiner Derivate in 2 Formen auftreten, in einer niedriger schmelzenden, leichter l., und in einer höher schmelzenden, meist schwerer l. Form (vgl. Rupe, Helv. chim. Acta **2**. 221; C. **1919**. III. 490). In Anlehnung an Bishop, Claisen, Sinclair (Liebigs Ann. **281**. 314) werden erstere als die β-, die letztere als die α-Form bezeichnet. Mit wenigen Ausnahmen lassen sie sich ineinander umwandeln; von 12 dargestellten Aminomethylencampherderivaten ließen sich fünf in einer Form erhalten, bei den übrigen waren entweder beide Formen gleich stabil, oder, wenn die eine labiler war, so war das fast immer die β-Form. Bei den beiden Derivaten der *Anthranilsäure* (vgl. Rupe, Seiberth, Helv. chim. Acta **2**. 71; nachfolgendes Referat) genügen zur gegenseitigen Umlagerung ganz geringe Temperaturunterschiede. Die Umlagerungen der isomeren Derivate des Aminomethylencamphers ergeben sich aus der Tabelle I. Es handelt sich wohl um cis-trans-Isomerie. In Betracht kommen die Konfigurationen I. [cis-(β)-Form] u. II. [trans-(α)-Form]. Die Ergebnisse der optischen Unters. sind in der Tabelle II. zusammengestellt.



Die Darst. des *Oxymethylencamphers* konnte verbessert werden; die B. des *Natriumcamphers* geschah nicht mehr mit Na in Ä., sondern mittels Natriumamid in Bzl. Dabei entsteht kein Borneol, der größte Teil des Camphers wird in die Na-Verb. verwandelt, der Rest kann zurückgewonnen werden. — Darst. von *Natriumamid*. In einen Kupfertiegel bringt man 100 g blankes Na u. erhitzt nach

Tabelle I.
Umlagerungen der isomeren Derivate des Aminomethylencamphers.

	Hochschmelzende trans-α-Form		Niedrig schmelzende cis-β-Form
$<^{C:CH\cdot NH_2}_{CO}$	stabiler	← Licht, Erwärmen in A. / → Dest. unter vermindertem Druck	labil
$<^{C:CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$		← Ultraviolettes Licht / → Kochen mit Pyridin	
$<^{C:CH\cdot \overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot \overset{4}{N}O_2}_{CO}$ VI.		← Sonnenlicht / → Erhitzen über den F.	
$<^{C:CH\cdot \overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot \overset{4}{O}C_2H_5}_{CO}$	stabil	← Kochen in A.	labil
$<^{C:CH\cdot \overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot CO_2\overset{4}{C}_2H_5}_{CO}$ [1])	stabil		wahrscheinlich sehr labil
$<^{C:CH\cdot \overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot \overset{4}{C}OOH}_{CO}$ [1])		← Kochen in Toluol / → Kochen in Bzl.	
$<^{C:CH\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5}_{CO}$ [1])	stabiler	← HBr, H_2SO_4, HNO_2, J_2, Sonnenlicht / → Kochen in Eg.	labiler

[1]) In nur einer Form: Derivat mit Harnstoff, Acetyl-p-phenylendiamin, Diäthylamin, Atoxyl (vgl. Helv. chim. Acta **2**. 71; nachfolgendes Referat).

Tabelle II.

		$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot NH_2}_{CO}$ IV.	β-Form	191,37°	257,32°	321,41°	477,19°	461,5°	2,48
	α-Form	236,57	313,76	388,23	553,99	562,3	2,34
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot NH\cdot CO\cdot OC_2H_5}_{CO}$	β-Form	145,75	197,17	247,24	367,66	558,5	2,51
	α-Form	149,23	198,52	244,72	348,53	562,3	2,32
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$ V.	β-Form	166,24	228,29	292,27	454,07	576,1	2,72
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$ [1])	β-Form		160,59				
	α-Form		139,70				

		λ_α	λ_0^2	K_O	K_M	
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot CH_2}_{CO}$ IV.	β-Form	574,2	0,106 49	62,01	111,13	A.
	α-Form	593,5	0,091 66	80,21	143,74	A.
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot NH\cdot CO\cdot OC_2H_5}_{CO}$	β-Form	570,2	0,108 14	47,08	118,30	Pyridin
	α Form	593,7	0,090 31	50,90	127,9	Pyridin
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$ V.	β-Form	549,6	0,124 03	50,97	144,41	Pyridin
$C_8H_{14}<^{C:CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$ [1])	β-Form					
	α-Form					

[1]) Nach BISHOP, CLAISEN etc. l. c.

Vertreiben der Luft durch NH_3 auf 350°. Das NH_3 (aus der Flasche) wird durch eine Sicherheitsflasche, eine Waschflasche mit konz. NH_3 u. über KOH u. Natronkalk geleitet. Die Zufuhr wird so geleitet, daß gerade alles NH_3 sich mit Na zu $NaNH_2$ umsetzt; nach 8 Stdn. ist die Rk. beendigt. Abkühlen auf 180°; man gießt das Natriumamid in eine Reibschale aus, wo es zu einer weißen, spröden M. erstarrt; es wird rasch zerschlagen und unter Bzl. aufbewahrt. — Darst. von Oxymethylencampher: Man bringt 80 g pulverisiertes $NaNH_2$ unter 250 ccm Benzol in einen mit Rührer versehenen Kolben u. gibt 100 g Campher in Bzl. hinzu. Wenn die Hauptrk. vorbei ist, erhitzt man noch 8 Stdn. unter Turburieren. Man gießt die Natriumcampherlsg. in eine Enghalsflasche und spült mit Bzl. nach. In diese gibt man dann unter Eiskühlung portionsweise 110 ccm Amylformiat unter starkem Rühren hinzu. Nach 12 Stdn. wird der Flascheninhalt vollständig fest und wird mit 700 ccm Eiswasser in Lsg. gebracht und im Scheidetrichter vom Amylalkohol-Benzolgemisch getrennt. Die weitere Verarbeitung ist wie früher (Martin-Iselin, Diss., Basel 1916) angegeben. — *Aminomethylencampher* (IV.), *α-Form.* Die Vorschrift von Bishop, Claisen und Sinclair wurde modifiziert: Kalt gesättigtes Ammoniakwasser wird in einen Autoklaven (Champagnerflasche mit Patentbügelverschluß, Porzellanstopfen-Kautschukdichtung) gegossen, der 20 g Oxymethylencampher enthielt, und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; weiße Blättchen (aus Chlf. mit Lg.); F. 156° (aus A.); ll. in Chlf., Bzl., A., Methylalkohol; kaum l. in sd. Lg. Mäßig l. in sd. W. unter teilweiser Zers. NH_3-Abspaltung tritt bereits beim Krystallisieren aus A. oder beim Pulverisieren ein. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ braungrün gefärbt; bald geht die Farbe in die violettrote des Oxymethylencamphers über. Beim Behandeln des Amids mit Br in Chlf. oder mit $NaNO_2$ in Ggw. von verd. HCl wurde bloß das Imid III. erhalten. 1 Tl. Amid ist in 110 Tln. k. Bzl. l. Optische Konstanten s. Tabelle. $Kp._{10,5}$ 153—154°. Das Destillat besteht aus langen Nadeln der *β-Form*; F. 103—104°. Die Umlagerung verläuft quantitativ. Die β-Form ist in 10 Tln. k. Bzl. l. Auch in Chlf. ist sie leichter l. Mit $FeCl_3$ zuerst grüne, dann violette Farbe, wie die α-Form. Optische Konstanten s. Tabelle. Die β-Form ist sehr labil. In Substanz ist sie haltbar. Teilweise Umlagerung erfolgt beim Lösen in A. oder Bzl. Rascher lagert sich die β-Form um durch Belichtung in Lsg. Quantitativ entsteht die α-Form durch Kochen in A. — *Benzoylaminomethylencampher* (V.), B. bei der Behandlung von Aminomethylencampher mit Benzoylchlorid und Pyridin entstehen beide Formen nebeneinander, die α-Form wird allein erhalten, wenn man Oxymethylencampher mit Benzamid kondensiert. Zur Trennung der Isomeren wird das Rohprod. mit Lg. geschüttelt. (β-Form leichter l.) *β-Form*: F. 112°; ll. in organischen Mitteln; in Methylalkohol etwas schwerer l. als in A.; swl. in W. — *α Form*: Nadeln aus A.; F. 208°; schwer l. in A., Eg., Chlf., Pyridin, sonst so gut wie unl. Zwecks Darst. der α-Form mittels Benzamid werden 5 g Oxymethylencampher und 3,4 g Benzamid in 15 g Eg. 24 Stdn. stehen gelassen. Polarisation s. Tabelle. Die β-Verb. krystallisiert nach Tschopp monoklin prismatisch oder pinakoidal. Nach 5-stdg. Einw. von ultraviolletem Licht war die in Lg. gel. β-Form vollständig in die α-Form umgelagert. HCl bewirkt die Umlagerung nicht. Bei der Darst. des Benzoylaminomethylencamphers aus Aminomethylencampher und Benzoylchlorid wurde beobachtet, daß das Mengenverhältnis der beiden Isomeren von der Dauer des Erhitzens abhängig ist, bei längerem Erhitzen bildet sich mehr β Form. Beim Kochen mit Pyridin geht die α-Form quantitativ in die β-Form über. — *Methylencampher-p-nitranilid* (VI.) (*α-Form*, F. 180—181°; β-Form, F. 151—152°). Das Gemisch der α- und β-Form erhält man durch Vereinigung von 30 g Oxymethylencampher in 30 ccm Eg. mit 23,5 g p-Nitranilin in 200 ccm Eg. Trennung: β-Form viel leichter l. in k. Bzl. als die α-Form. Die β-Form liefert orange Nadeln aus

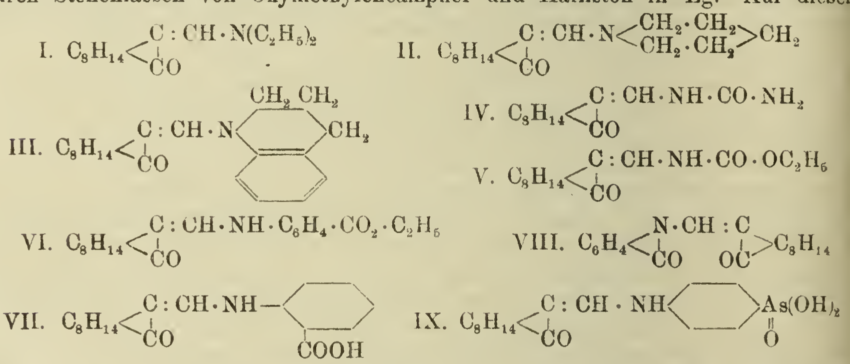
A. Die α-Form bildet gelbe Blättchen (aus Bzl.). Die α-Form verwandelt sich mit der Zeit von selbst in die β-Form, die Umlagerung der β-Form in die α-Form verläuft schwierig. α ⟶ β: Die α-Form wird 1 Stde. auf 200° erhitzt. β ⟶ α: β-Form wird in A. im Sonnenlicht gekocht; beim Erkalten krystallisiert ein Gemisch von α- und β-Form aus. Aus dem h. Filtrat wird durch Zusatz von W. α-Form gewonnen.

Di(methylencampher)-p-phenylendiamin (VII.), erhalten durch Vereinigung von 1 g p-Phenylendiamin in Eg. mit 1,8 g Oxymethylencampher in Eg. Die Kondensation kann auch ausgeführt werden durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten, auch durch Kochen in A., wobei sich stets p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Oxymethylencampher vereinigt. Die Verb. ist zll. in sd. Eg., swl. in h. A. (in etwa 15 Tln. A.), fast unl. in den übrigen organischen Mitteln. Gelbgrüne Nädelchen aus A.; F. 276—277°. Eine zweite Form der Verb. wurde nicht aufgefunden. — *Methylencampher-(N-acetyl)-p-phenylendiamin*, $C_{19}H_{24}O_2N_2$, erhalten durch Stehenlassen von 18 g Oxymethylencampher mit 15 g p-Aminoacetanilid in Eg.; gelbgrüne Blättchen aus A.; F. 226—227°: zll. in Pyridin und h. A.; schwerer l. in Bzl., fast unl. in Ä. u. Bzn. Eine zweite Form wurde nicht gefunden. — *Methylencampher-p-phenylendiamin* = VIII. Beim Vers., Methylencampher-p-nitranilid mit Eisenspänen und Essigsäure zu reduzieren, wurde statt der gesuchten Verb. Dimethylencampher-p-phenylendiamin erhalten. Mit schlechter Ausbeute wurde das Amin erhalten, als die α- oder β-Form des Nitrokörpers in alkoh. Lsg. mit Natriumsulfhydratlsg. gekocht wurde.

Aus A. wurde das Amin in Form goldfarbener Blättchen, F. 153°, erhalten (aus Bzl. braune Prismen). Besser gelangt man zum Amin durch Erhitzen des Acetylderivats mit alkoh. KOH; ll. in Chlf., Aceton, Pyridin; schwerer l. in A. u. Methylalkohol; l. in 70 Tln. h., 300 Tln. k. Bzl.; fast unl. in Bzn. und Ä.; F. 163°. Liefert beim Stehenlassen in Eg. mit Oxymethylencampher *Dimethylencampher-p-phenylendiamin*. — *Chlorhydrat des Amins*: Swl. in W.; läßt sich nicht diazotieren. — *Methylencampher-p-phenetidin*, $C_{19}H_{25}O_2N$ = IX., aus Oxymethylencampher und p-Phenetidin ($Kp._8$ 126—128°, frisch dest. farblos, bräunt sich rasch am Licht) in A. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. *α-Form*: Schwachgrüne Blättchen aus A., F. 166—167°; l. in w. A., Eg., Chlf., Pyridin, schwerer l. in w. Bzl., swl. in Bzn. Die β-Form (F. 111—112°) ist sehr labil; sie lagert sich beim Umkrystallisieren aus A. in die α-Form um. Die α-Form konnte nicht in die β-Form verwandelt werden. (Helv. chim. Acta 3. 50—70. 1/2. 1920. [19/11. 1919.] Basel, Organ. Abt. Chem. Anst.) SCHÖNFELD.

Hans Rupe, Max Seiberth und **Walter Kussmaul**, *Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylencamphers. II. Abhandlung* (I. s. Helv. chim. Acta **3**. 50; vorst. Ref.). *Methylencampherdiäthylamin*, $C_{15}H_{25}ON$ = I., wurde nur in einer Form erhalten. B. durch Kondensation von Methylencampherchlorid mit 2 Mol. Diäthylamin, viel einfacher durch Kondensation von Oxymethylencampher mit Diäthylamin. 1. 14 g Methylencampherchlorid werden in einer kleinen Druckflasche mit 14 g Diäthylamin 12 Stdn. im Wasserbade erhitzt; das Reduktionsprod. wird mit Ä. gel. und vom Diäthylaminchlorhydrat abgesogen. 2. Durch 3 stdg. Erhitzen von 18 g pulverisiertem Oxymethylencampher mit 15 g Diäthylamin in einer Druckflasche auf 100°. Die Base bildet eine gelbe Fl.; $Kp._{11}$ 175—175,5°, erstarrt im Eisschrank zu Tafeln, F. 20—22°; riecht widerlich; unl. in W.; ll. in organ. Lösungsmitteln, auch in PAe. In verd. HCl zuerst klar l., dann Trübung. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ zuerst eine gelbgrüne Färbung, die bald in Blaugrün umschlägt; bei längerem Stehen, rascher beim Kochen erscheint die violette Farbe des Fe-Salzes des Oxymethylencamphers. — Das *Chlorhydrat* wird hergestellt durch Einleiten von HCl in die absol. äth. Lsg. der Base. Salzig, dann brennend

schmeckende Krystalle. Scheidet nach Lösen in W. Schmieren aus, die auf Säurezusatz wieder in Lsg. gehen. Erwärmt man das Chlorhydrat mit salzsaurem W. und löst die Schmieren in Ä., so krystallisiert nach Erkalten aus der wss. Lsg. Diäthylaminchlorhydrat. Die äth. Lsg. wird mit NaOH durchgeschüttelt und angesäuert: es scheidet sich Oxymethylencampher aus. — *Methylencampherpiperidin* = II., erhalten durch Erhitzen von 18 g Oxymethylencampher mit 9,5 g Piperidin im Druckfläschchen im Kochsalzbade; piperidinartig riechendes, viscoses Öl; $Kp._{11}$ 203—204°. Erstarrt beim Stehen krystallinisch, F. 60°. $FeCl_3$ bewirkt Grünfärbung, die beim Kochen in Violett umschlägt; unl. in W.; l. in organ. Lösungsmitteln und in verd. HCl. — *Chlorhydrat*: Nädelchen, sehr hygroskopisch. Verh. in wss. Lsg. wie beim Methylencampherdiäthylaminchlorhydrat: zuerst Dissoziation, dann Hydrolyse zu Oxymethylencampher. — *Methylencamphertetrahydrochinolin*, $C_{20}H_{25}ON$ = III. (Die *Acetylverb. des Tetrahydrochinolins*, erhalten durch Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Essigsäureanhydrid, hat den Kp. 295°), B. durch 5-stdg. Erhitzen von 14,8 g Oxymethylencampher mit 11 g Tetrahydrochinolin auf dem Wasserbade. Prismen aus verd. A.; F. 109°. — *Methylencampherharnstoff* = IV., B. 1. durch Verschmelzen von 6 g Oxymethylencampher mit 2 g Harnstoff bei 115°; Nadeln aus Bzl. + A.; F. 197°; sll. in A., Methylalkohol, Eg. und Aceton; swl. in Bzl., Chlf., Ä.; unl. in Lg. — 2. Die Verb. kann ferner erhalten werden durch Stehenlassen von Oxymethylencampher und Harnstoff in Eg. Auf diesem



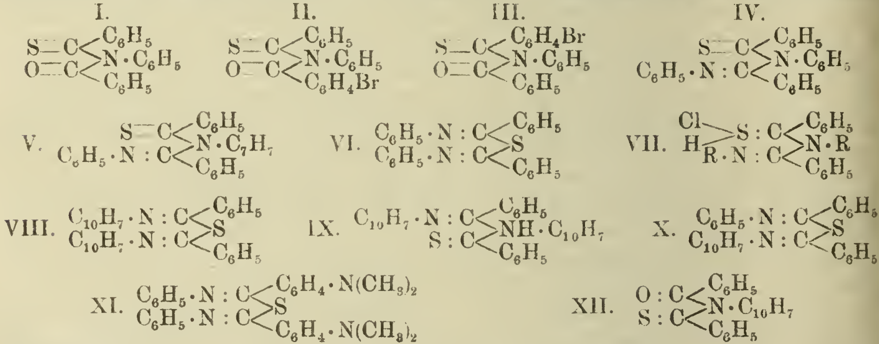
Wege wurde neben der bei 157° schmelz. Verb. eine geringe Menge einer Verb. erhalten, die sich bei etwa 280° zersetzt; nach Umkrystallisieren aus A. sank der F. auf 197°, vielleicht liegt die isomere Form des Harnstoffderivats vor. — *Methylencampheräthylurethan* = V. Erhitzt man 3 g Oxymethylencampher mit 1,5 g Äthylurethan im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 110°, so erhält man nur die ölige *β-Form* der Verb., $Kp._{10}$ 178—179° (Die Herst. muß unter Lichtabschluß erfolgen). Die β-Form ist ein geruchloses Öl; färbt sich beim Aufbewahren rötlich und lagert sich teilweise in die stereoisomere Form um. Polarisation in Pyridin $[\alpha]_C^{20}$ = 145,93°. $[\alpha]_D^{20}$ = 197,17°. $[\alpha]_{Hg}^{20}$ = 247,62°. $[\alpha]_F^{20}$ = 366,69°. Läßt man Oxymethylencampher und Urethan in Eg. kalt lange Zeit stehen, so erhält man vorwiegend α-Form. In der Wärme war die Umsetzung quantitativ, es entstand aber etwas mehr β-Form. Beim Abkühlen des vom Eg. befreiten Reaktionsgemisches krystallisiert die α-Form aus und wird von der β-Form abgesogen. *α-Form*: Krystalle aus Bzl.; F. 162°; zll. in A., Chlf., Pyridin und Aceton; swl. oder unl. in Eg. und Bzl., Ä. und Lg. Polarisation in Pyridin: $[\alpha]_C^{20}$ = 149,42°. $[\alpha]_D^{20}$ = 198,52°. $[\alpha]_{Hg}^{20}$ = 245,11°. $[\alpha]_F^{20}$ = 347,35°. Die Umlagerung der β- in die α-Form erfolgt: 1. durch Einleiten von trockenem HBr unter Kühlung, langsamer durch Einleiten von HCl (vollständig); 2. durch Versetzen der öligen β-Form mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 und Verrühren (zu 50%); 3. durch Einleiten von Salpetrig-

säuregas in die äth. Lsg. des β-Urethans; 4. durch Versetzen der äth. Lsg. der β-Form mit etwa Jod; 5. durch direktes Sonnenlicht. Auch im Dunkeln lagert sich die β-Form langsam in die α-Form an. — *Methylencampher-p-aminobenzoesäureester (Methylencampheranästhesin)*, $C_{20}H_{25}O_3N$ = VI. B. Durch Stehenlassen von 10 g Oxymethylencampher mit 9,1 g Anästhesin in Eg. Das Reaktionsprod. liefert aus A. Nädelchen und große Krystalle. Letztere hatten den F. 105°, die Nadeln 176°. Zur Reindarst. behandelt man das Gemisch mit Lg. *α-Form.* Der Rückstand liefert aus A. Krystalle vom F. 176°; ll. in Chlf., Aceton; schwerer l. in Ä., A., Bzl., Eg., unl. in Lg. *β-Form*: F. 105° (aus A.); ll. in allen Solvenzien. Beim Erwärmen von Oxymethylencampher mit Anästhesin auf 30—50° erhält man ausschließlich *α-Methylencampheranästhesin.* Die α-Form erwies sich als sehr stabil. Einzig bei eintägigem Kochen in ameisensaurer Lsg. im Sonnenlicht in Ggw. von etwas Jod zeigten die Krystalle eine Schmelzpunktsdepression bis 127°. — *Methylencampheranthranilsäure* = VII. B. analog aus 10 g Oxymethylencampher und 7,6 g Anthranilsäure in Eg. Aus der konz. Lsg. scheiden sich Nadeln, F. 112° und Krystallbrocken, F. 176°, aus. Erhitzt man die Krystalle vom F. 112°. kurze Zeit auf seinen F., so wird er fest und schmilzt bei 176°. Beim Umkrystallisieren des Körpers, F. 176°, aus Bzl. sinkt der F. auf 112°. Die niedriger schmelzende *β-Form* ist ll. in Ä., A., Eg, Aceton, Chlf., schwerer in Bzl., unl. in Lg. Bräunliche Nadeln aus Eg.; F. 112°. Weiße Krystalle aus Bzl., färbt sich rasch bräunlich. Die hochschmelzende *α-Form* konnte rein nur aus der β-Form durch Umlagerung gewonnen werden (Kochen der β-Form in Toluol); Nadeln; F. 176°. Die α-Form ist l. in A., Ä., Eg., Chlf., Toluol; schwerer l. in Aceton, leichter l. in Bzl. als die β-Form; unl. in Lg. Erhitzt man Oxymethylencampher mit Anthranilsäure auf 110°, so erhält man ausschließlich α-Methylencampheranthranilsäure. — *Methylencampher-N-acetylanthranilsäure*, $C_{20}H_{23}O_4N$, erhalten durch Kochen von β- (oder α-) Methylencampheranthranilsäure mit Acetanhydrid; Nadeln aus A.; F. 185°; färbt sich beim Schmelzen grün, dann rotbraun; ll. in Soda u. Bicarbonat; wird durch kurzes Kochen mit alkoh. HCl verseift. — *β-Lactam der Methylencampheranthranilsäure*, $C_{18}H_{19}O_2N$ = VIII., erhalten durch Einw. von $POCl_3$ auf Methylencampheranthranilsäure; Krystalle aus A., die sich rasch verfärben; F. 165°; ll., außer in Lg. Geht beim Kochen mit W. in Methylencampheranthranilsäure (beide Formen) über. — *Methylencampher-p-aminophenylarsinsäure (Methylencampherarsanilsäure)*, $C_{17}H_{22}O_4NAs$ = IX., erhalten durch Kondensation von Oxymethylencampher mit Atoxyl bei 110° (man erhält so das Mononatriumsalz, weißes Krystallpulver); zers. sich bei 220°, schmilzt unscharf bei 250°; Nadeln aus A.; ll. in Alkalien. Wird aus der Lg. der Salze durch CO_2 gefällt. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rot; ll. in Methyl- und Äthylalkohol, Eg., Pyridin, swl. in Aceton; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. Kann aus der alkoh. Lg. mit Ä. gefällt werden. Unl. in W. Bei obiger Kondensation entsteht neben der Verb. IX. *Methylencampheranilid* (F. 168—170° aus Lg.) und eine *Verb.* $C_{27}H_{42}O_2$, Krystalle aus Lg., F. 188°. (Helv. chim. Acta 3. 71—89. 1/2. 1920. [19/11. 1919.] Basel, Organ. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

H. Rivier und **Ch. Schneider**, *Über einige totalsubstituierte aromatische Iminosulfide.* Als *Iminosulfide* bezeichnen Vff. Verbb. C—S—C=N. Sie sind mit Verbb. C—N—C=S isomer. Für die von JAMIESON (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 177; C. **1909**. I. 1002.) hergestellten Verbb., für die er die Formeln I. bis V. vorschlug, gilt folgendes: Die gelb gefärbten Verbb. enthalten die Gruppe C—S—C, die roten die Gruppe C=S. Es gelang nämlich in einem Falle, beide Isomeren zu fassen. Die von JAMIESON angenommene Umwandlung (IV. u. V.) können Vff. für die roten Acylthioanilide anerkennen, während für die gelben Anilidsulfide die s. Konstitution (VI.) vorzuziehen ist. Vff. haben die Verss. von JAMIESON wieder aufgenommen,

d. h. die Darst. von totalsubstituierten Anilidsulfiden und von Acylthioaniliden. Es wurde beobachtet, daß die Anilidimidchloride mit Thioaniliden rote Lsgg. bilden von labilen Körpern, die sich dann in gelbe Körper verwandeln. Es wurden 2 Reihen von Körpern erhalten, gelbe und rote. Erstere enthalten die Gruppe C—S—C, letztere die Gruppe C:S. In einem Falle wurden beide Isomeren hergestellt, und sie konnten ineinander umgewandelt werden. Hergestellt wurden: A. Gelbe Körper: 1. *Benzanilidsulfid.* 2. *α-Benznaphthalidsulfid.* 3. *Benzanilid-α-benznaphthalidsulfid.* 4. *Dimethyl-p-aminobenzanilidsulfid.* B. Rote Körper: 5. *Thiobenzoylddi-α-naphthylbenzenylamidin* (durch Umwandlung aus α-Benznaphthalidsulfid). 6. *Benzoylthiobenzanilid.* 7. *Benzoyl-α-thiobenznaphthalid.* 8. *Benzoyl-β-thiobenznaphthalid.* Diese Verbb. werden mit Ausnahme von 4. durch überschüssige HCl zersetzt. Mit 1 Mol. HCl liefern die Verbb. 1., 2., 3. in Ä. rote, unbeständige Chlorhydrate. 4. gibt mit 2 Mol. HCl ein gelbes beständiges Chlorhydrat. 5. bis 8. werden durch 1 Mol. HCl bereits zersetzt. Für 1. bis 3. ist anzunehmen, daß HCl an S addiert wird (VII.).

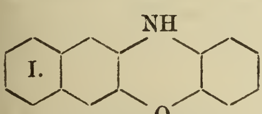
Versuchsteil. Zur Darstellung der Anilidsulfide wurden 3 Methoden geprüft. 1. Einw. des Imidchlorids auf Kaliumsulfid; die äth. Lsg. des Imidchlorids wird allmählich in die alkoh. Lsg. des K_2S eingetragen. Ausbeute unbefriedigend, es bildet sich stets viel Thioanilid. 2. Einw. des Imidchlorids auf Thioanilide. Ausbeute unbefriedigend. 3. Die besten Resultate erzielten Vff. bei Einw. des Imidchlorids auf das K-Salz des Thioanilids. — *Benzanilidsulfid* = IV., erhalten

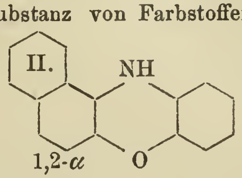


nach der Methode 3. Gelbe Prismen aus Bzl.; wl. in A., besser l. in Bzl., F. 211 bis 212°. L. in k. konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe und wird durch W. unverändert abgeschieden. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lsg. tritt Zers. ein. Einleiten von trockenem HCl in die äth. Lsg. des Sulfids erzeugt zunächst Orangefärbung, dann Zers. in Benzanilid und Thiobenzanilid. Versetzt man aber das Sulfid mit 1 Mol. 2-n. HCl in Ä., so erhält man das *Chlorhydrat*, $C_{26}H_{20}N_2S,HCl$; rot, amorph. Zers. sich an feuchter Luft in Benzanilidsulfid und HCl. — *α-Thiobenznaphthalid*, $C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, erhalten durch Einw. von 1 Tl. P_2S_5 auf 2 Tle. α-Benznaphthalid in Solventnaphtha; gelbe Krystalle aus A.; F. 149—150°; l. in Alkalien und fällt beim Ansäuern wieder aus. — *β-Thiobenznaphthalid*, B. analog; gelbe Krystalle; F. 160—162°; l. in Alkali. — *α-Benznaphthalidsulfid* = VIII., erhalten durch Einw. von α-Benznaphthalidimidchlorid auf das K-Salz des α-Thiobenznaphthalids unter Kühlung; gelbes Krystallpulver; swl. in A. Kann beim raschen Arbeiten aus Essigester umkrystallisiert werden; erwärmt man die Lsg., so erhält man rote Krystalle. F. 130—131° zu einer roten Fl. — *Thiobenzoyldi-α-naphthylbenzenylamidin* = IX., B. aus X. durch Erwärmen. Rote Krystalle aus Essigester; F. 156—157°. Die gelbe Verb. lieferte mit 1 Mol. HCl in Ä. ein rotes *Chlorhydrat*, das an der Luft dissoziiert. Überschüssiges HCl zersetzt die Verb. Konz. H_2SO_4 löst mit roter

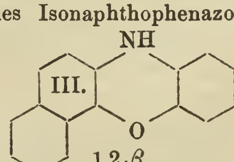
Farbe, auf Zusatz von W. erhält man Benznaphthalid und Thiobenznaphthalid. Die rote Verb. wird durch HCl zersetzt, ebenso durch konz. H_2SO_4. Die rote Verb. zersetzt sich beim Kochen der alkoh. Lsg. in Benznaphthalid und Thiobenznaphthalid. — *Benzanilid-α-benznaphthalidsulfid* = X., erhalten durch Einw. von Benzanilidimidchlorid auf das K-Salz des α-Thiobenznaphthalids, bezw. aus α-Benznaphthalidimidchlorid und dem K-Salz des Thiobenzanilids. Gelbe Krystalle; F. 176—177°. Verändert sich nicht in der Wärme. Liefert mit äth. HCl ein amorphes, unbeständiges *Chlorhydrat.* Überschüssiger HCl zersetzt zu Thiobenzanilid und α-Benznaphthalid. β-Benznaphthalidsulfid und Benzanilid-β-benznaphthalidsulfid konnten nicht hergestellt werden. — *Dimethyl-p-aminobenzanilidsulfid* = XI., aus K_2S und dem Chlorhydrat des Dimethyl-p-aminobenzanilidimidchlorids. (Daneben entsteht etwas *Dimethyl-p-aminothiobenzanilid.*) Gelbe Krystalle; F. 155—156°. Derselbe Körper entsteht durch Einw. von alkoh. KOH auf p-Dimethylaminothiobenzanilid. — *Chlorhydrat,* $C_{30}H_{30}N_4S \cdot 2HCl$, hellgelbe Krystalle; l. in verd. HCl. Wird durch W. teilweise gespalten. Das Sulfid ist l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, durch Alkalien wird das Sulfid wieder ausgeschieden. Überschüssige HCl und H_2SO_4 erzeugt keine Zers. — *Diphenylbenzenylamidin,* $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)NH \cdot C_6H_5$, durch Einw. von überschüssigem Anilin auf Benzanilidimidchlorid; F. 144°. — *Di-α-naphthylbenzenylamidin,* $C_6H_5 \cdot C(NC_{10}H_7)NHC_{10}H_7$, aus α-Naphthylamin und Benznaphthalidimidchlorid in Chlf.; gelbe Krystalle aus A.; F. 160—161°. — *Di-β-naphthylbenzenylamidin*; farblose Krystalle; F. 154—155°. — Bei Einw. von Thiobenzoylchlorid auf Diphenylbenzenylamidin entstand *Benzanilidsulfid* (gelb). — *Benzoylthiobenzanilid* = I., erhalten durch allmähliches Eintragen von Benzoylchlorid in Chlf. in die Lsg. von Thiobenzanilid in der ber. Menge alkoh. 1,7-n. KOH. Rote Prismen aus Essigester; F. 108—109°. — *Benzoyl-α-thiobenznaphthalid* = XII., B. analog; rote Krystalle; F. 145—146°. — *Benzoyl-β-thiobenznaphthalid*; rote Krystalle; F. 129—130°. Alle 3 Acylthioanilide zersetzen sich durch Einw. von äth. HCl; sie werden von konz. H_2SO_4 unter Zers. zum entsprechenden Thioanilid gelöst. (Helv. chim. Acta **3**. 115—34. 1/2. 1920. [17/12. 1919.] Neuchatel, Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Henri Goldstein und **Zdenka Ludwig-Semelitch**, *Über die 1,2-Naphthophenazoxine.* Die Theorie sieht 3 isomere Naphthophenazoxine voraus (I., II., III.). I. wurde von KEHRMANN, NEIL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 3102; C. **1915**. I. 57) hergestellt. Aus 1,2-Dioxynaphthalin u. o-Aminophenol erhielten Vff. die Isomeren II. und III. Das α-Isomere konnte so nicht gefaßt, sondern bloß nachgewiesen werden; das β-Derivat ließ sich auf dem Wege leicht herstellen. Das α-Derivat wurde hergestellt aus 1-Amino-2-naphtholchlorhydrat und o-Aminophenol. Die beiden neuen Azoxine sind wenig beständig; ~~die α-Verb. läßt sich umkrystallisieren.~~ 1,2-α-Naphthophenazoxin ist die Muttersubstanz von Meldolablau, Nilblau usw.; das β-Isomere ist die Muttersubstanz von Farbstoffen des Isonaphthophenazoxo-

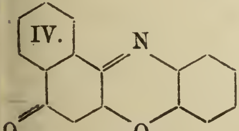


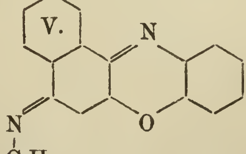


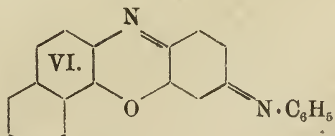
1,2-α



1,2-β







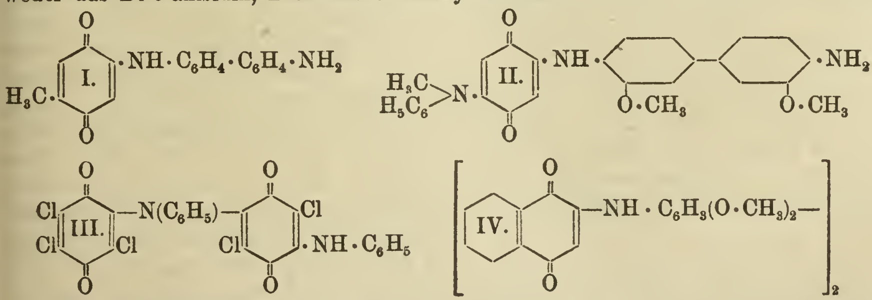
niums. — Versuche. *1,2-α-Naphthophenazoxin* (II), erhalten durch Erhitzen von 2 g 1-Amino-2-naphtholchlorhydrat mit 1,2 g o-Aminophenol im CO_2-Strome bei 200—260°. Gelbe M.; l. in A., Bzl., Ä., Eg.; weniger gut l. in Lg. Die alkoh. Lsg. zeigte grüne Fluorescenz. L. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die sich an der Luft vertieft. Nach Zusatz von H_2O_2 scheidet sich ein tiefblaues Oxoniumsalz aus, das sich durch weitere Verd. in das rote Monosalz verwandelt. Licht zersetzt die Verb. nach einigen Stdn. Zers. sich beim Umkrystallisieren. Durch Acetylieren u. Benzoylieren wurden ölige Prodd. erhalten; nach Verseifung verhalten sie sich gegenüber H_2SO_4 und H_2O_2 wie das Azoxin. — *Naphthophenazoxon* (IV.), erhalten durch mehrmalige Extraktion des rohen Azoxins mit sd. A. und Behandeln des Filtrats mit $FeCl_3$. Ist identisch mit dem von Kehrmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 354) dargestellten Prod. — *6-Phenylnaphthophenazoxin* (V.), erhalten durch Erhitzen von 1,2 g o-Aminophenolchlorhydrat und 2,2 g Anilino-β-naphthochinon in A. Orange Nädelchen (aus Bzl. + A.); l. in A., Bzl. und Ä.; ~~F. ca. 215° unter Zers.~~ Schwache Base, l. in h. verd. SS. mit roter Farbe. — *Chlorhydrat*: Rote Nädelchen; sll. in saurem A., unl. in Ä.; in W. tritt Hydrolyse ein. Die Base ist l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Nuance. — *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$; braune Krystalle. Neben der Verb. V. entsteht viel Naphthophenazoxon. — Die Verb. V. wurde auch hergestellt aus dem rohen, mit A. extrahierten Naphthophenazoxin durch Behandeln mit Anilinchlorhydrat und konz. $FeCl_3$-Lsg. — *1, 2-β-Naphthophenazoxin* = (III.), erhalten durch Erhitzen von 4 g 1, 2 Dioxynaphthalin mit 3 g o-Aminophenol auf die beim α-Derivat beschriebene Weise. Gelbe Krystalle (aus SO_3-haltigem A.); unl. in W.; l. in A., Bzl., Ä., Eg.; die alkoh. Lsg. zeigt grüne Fluorescenz und wird an der Luft oxydiert. Die Lsg. in H_2SO_4 liefert mit H_2O_2 ein violettes Disalz, nach Verd. gelb. F. 127—128° unter Zers. Die Acetylverb. ist fl. In der Mutterlauge wurde das α-Isomere nachgewiesen. — *3 Phenylisonaphthophenazoxim*, VI., B. analog aus dem rohen β-Isomeren, Anilinchlorhydrat und $FeCl_3$ in A. (Daneben wurde 6-Phenylnaphthophenazoxim erhalten.) Orange; unl. in W.; l. in A., Bzl. und Ä. rotviolett. Wenig beständig; zers. sich beim Umkrystallisieren aus A. und Bzl. L in verd. SS. mit blauer Farbe, Na-Acetat setzt die Base in Freiheit. Mit konz. H_2SO_4 Violettfärbung. — *Chlorhydrat*; wl. in W.; ll. in A. — *Chloroplatinat*; violette Flocken. (Helv. chim. Acta **2**. 655—62. 1/12. 1919. Lausanne, Organ.-chem. Lab. der Univ.) Schönfeld.

Kurt Brass und **Otto Papp**, *Benzidinochinone und Bischinonylbenzidine als Küpenfarbstoffe.* I. Benzochinonabkömmlinge. Kondensation von substituierten Benzochinonen mit p-Diaminen. (Vgl. Brass, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2902; C. **1913**. II. 1672). Während bei der Einw. von Benzidin auf Benzochinon keine Verb. von der Formel $C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ erhalten wird, entsteht aus Benzidin und Toluchinon in wss. oder verd. alkoh. Lsg. glatt das *Benzidinotoluchinon* (I). Diese Verb. zeigt, wenn auch nicht in dem Maße wie das Chinonbenzidin, Neigung zur Polymerisation. Ihre freie Aminogruppe ist sehr wenig reaktionsfähig; weder läßt sich ein zweiter Toluchinonrest, noch eine Acetylgruppe einführen. Darstellbar ist indes eine Chlorbenzalverb. Bei der Umsetzung von Methylanilinobenzochinon mit Benzidin erhielten H. und W. Suida (Liebigs Ann. **416**. 142; C. **1919**. I. 143) das *2-Benzidino-5-methylanilinobenzochinon*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Als Nebenprod. entsteht bei dieser Rk. das *N,N'-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-benzidin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2O_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Beide Verbb. werden durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton getrennt, liefern mit alkal. Hydrosulfitlsg. gelbe Küpen u. färben Baumwolle gelbbraun. Zwischen den Ausfärbungen beider Verbb. besteht kein Unterschied. Bei der Umsetzung von Di-o-anisidin mit Methylanilinobenzochinon in A. entstehen *2-Dianisidino-5-methylanilinobenzochinon* (II) u. *N,N'-Bis-*

5-methylanilinobenzochinonyl-2-dianisidin, $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)—]_2$, deren Färbungen olivbraun und untereinander, ähnlich wie die der entsprechenden nicht methoxylierten Benzidinfarbstoffe, fast gleich sind. Die Methoxygruppe übt in diesen Fällen nur eine wenig farbvertiefende Wrkg. aus. — Oxydation von Anilinochinonen. III. Mitteilung. (Vgl. BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2907; C. **1913**. II. 1673). Für die Darst. möglichst einfach gebauter Küpenfarbstoffe kommt die Oxydation von Anilinochinon in schwefelsaurer Lsg. mit Braunstein in Frage. Sie müßte bei dem einfachsten Anilinobenzochinon nach der Gleichung:

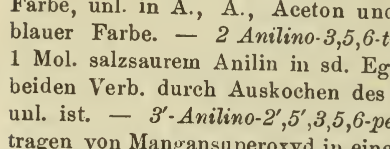
$$2\,C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + O = H_2O + C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3O_2$$

verlaufen. Indes versagt hier die Methode, da Polymerisationserscheinungen auftreten. Weder Anilinochinon, noch Methylanilinobenzochinon, noch Methylanilinotoluchinon liefern monomere Dichinonylbenzidine. Das 2 Anilino-3,5,6-trichlorchinon gibt bei der Oxydation mit Braunstein u. Schwefelsäure nicht das N,N'-Bis-3,5,6-trichlorbenzochinonyl-2-benzidin, $C_6Cl_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6Cl_3O_2$, sondern das *3'-Anilino-2',5',3,5,6-pentachlordibenzochinonylanilin* (III). Oxydiert man das 2,5-Dianilino-3,6-dichlorchinon, so erhält man ein Gemisch von Körpern, aus dem sich eine in Xylol mit grüngelber Fluorescenz l. Verb., die eine Hydroxylgruppe enthält, und eine schwefelhaltige, in Pyridin l. Verb., die keine Fluorescenz zeigt, isolieren lassen. Beide Verbb. sind nach ihren Abbauprodd. Benzidinabkömmlinge. — II. α-Naphthochinonabkömmlinge. Di-o-anisidin reagiert im Gegensatz zu Benzidin (vgl. PUMMERER, BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1647; C. **1911**. II. 208) mit α-Naphthochinon in Eg., indem 2 Mol. Naphthochinon sich mit 1 Mol. Dianisidin zum *N,N'-Bis-α-naphthochinonyl-2-dianisidin* (IV) verbinden, das die Pflanzenfaser lebhaft und waschecht blauviolett färbt. Mit 2,3 Dichlor-α-naphthochinon reagiert das Dianisidin unter B. der Verb. V, die im Vergleich mit dem vorher beschriebenen Körper eine leichte Farbaufhellung u. eine größere Echtheit ihrer Färbungen aufweist. Aus o-Äthoxybenzidin und α-Naphthochinon entsteht sofort das *N,N'-Bis-α-naphthochinonyl-2'-äthoxy-3-benzidin*, $C_{10}H_5O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5O_2$. Die Anwesenheit einer Äthoxygruppe genügt, um die Beweglichkeit der Wasserstoffatome beider Aminogruppen des Benzidins wesentlich zu erhöhen. Eine ähnliche Reaktionsfähigkeit gegen andere Chinone zeigen weder das Di-o-anisidin, noch das o-Äthoxybenzidin.



Benzidinotoluchinon (I.). Aus 2 Mol. Toluchinon in h. W. mit 1 Mol. Benzidin in 50%ig. Essigsäure. Amorphe, feinkörnige, violette Flocken und stahlblaue Blättchen aus A. Ll. in Methylalkohol, A., Isoamylalkohol und Aceton in der Wärme mit tief rotvioletter Farbe, in Chlf. mit leuchtend violettroter Farbe; l. in k. Nitrobenzol mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Braun unter Abscheidung brauner Prodd. umschlägt. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, in konz. HCl mit rotvioletter. Ist in 10%ig. NaOH in der Kälte unl., in alkoh. Lauge mit blauvioletter Farbe l., zeigt keinen Schmelzpunkt. Verändert sich an der Luft

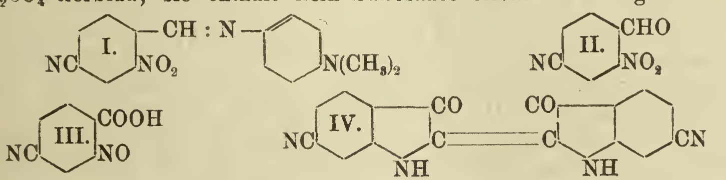
unter B. eines braunen Polymerisationsprod. Gibt in ganz schwach alkal. Lsg. mit Hydrosulfit eine gelbe Küpe, die Baumwolle braun anfärbt. — *N-p-Chlorbenzalbenzidinotoluchinon*, $CH_3 \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$. Aus Benzidinotoluchinon und p-Chlorbenzaldehyd in sd. A. Mikrokrystallinische, kugelige, rotbraune Gebilde; fast unl. in A. und Ä., ll. in Chlf., h. Xylol und Nitrobenzol mit roter Farbe; l. in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — *2-Benzidino-5-methylanilinobenzochinon*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Neben N,N′-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-benzidin aus 2 Mol. Methylanilinobenzochinon und 1 Mol. Benzidin in sd. A. Man kocht das sich ausscheidende Gemisch mit Aceton kurz auf, wobei das Benzidinmethylanilinobenzochinon in Lsg. geht. Dunkelbraune Blättchen aus Aceton + A., F. 216—217° (korr.); ll. in Aceton und Chlf. Gibt eine schwach gelbe Hydrosulfitküpe, die Baumwolle in gelbbraunen Tönen anfärbt. — *N,N′-Bis-5 methylanilinobenzochinonyl-2-benzidin*, $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4-]_2$. Violett schimmernde, fast schwarze Blättchen aus Nitrobenzol; F. 254° (Zers.); unl. in Aceton, wl. in h. Xylol; ll. in Chlf., Pyridin u. Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe. — *2-Di-o-anisidino-5-methylanilinobenzochinon* (II.). Neben N,N′-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-dianisidin aus Methylanilinobenzochinon und Di-o-anisidin in sd. A. Man entzieht dem Rohprod. das Dianisidinomethylanilinobenzochinon durch Auskochen mit Aceton. Rautenförmige, violettstichig braune Blättchen aus A., schm. zwischen 124 und 128° unter Zers.; ll. in k. Aceton, weniger l. in A.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — *N,N′-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-dianisidin*, $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)-]_2$. Braune Nadeln aus Xylol; F. 244—246° (korr.); ll. in Chlf., $C_2H_2Cl_4$ und Nitrobenzol, weniger l. in Eg., Amylalkohol und Xylol mit gelbroter Farbe, unl. in A., Ä., Aceton und CS_2. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit schieferblauer Farbe. — *2 Anilino-3,5,6-trichlorchinon*. Aus 1 Mol. Trichlorchinon und 1 Mol. salzsaurem Anilin in sd. Eg. neben Dianilinodichlorchinon. Man trennt die beiden Verb. durch Auskochen des Rohprod. mit A., worin das Dianilid praktisch unl. ist. — *3′-Anilino-2′,5′,3,5,6-pentachlordibenzochinonylanilin* (III.). Beim Eintragen von Mangansuperoxyd in eine Lsg. von 2-Anilino-3,5.6-trichlorchinon in konz. H_2SO_4 bei —10°. Blaugraue Blättchen aus Nitrobenzol; schm. nicht bis 300°; l. in der Siedehitze in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe. Aus der gelblich gefärbten Küpe wird Baumwolle mit mattbraunen Tönen angefärbt. — *N,N′-Bis-α-naphthochinonyl-2-di-o-anisidin* (IV.). Aus 1 Mol. Di-o-anisidin und 4 Mol. α-Naphthochinon in Eg. auf dem Wasserbade. Braunviolettes Krystallpulver aus Pyridin, spiralig gewundene Krystallamellen aus Nitrobenzol; F. 303—305° (korr.); fast unl. in niedrig sd. Lösungsmitteln, wl. in Xylol, ll. in sd. Nitrobenzol, Pyridin und Tetrachloräthan; l. in der Wärme in Phenol, Naphthalin und m-Dinitrobenzol. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert. Gibt mit alkal. Hydrosulfitlsg. eine gelbgrüne Küpe, die Baumwolle violett anfärbt. — *N,N′-Bis-3-chlor-α-naphthochinonyl-2-dianisidin* (V.). Aus Di-o-anisidin und 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in sd. Eg. Rote Nadeln aus Xylol; F. 270 bis 272°, kaum l. in h. niedrig sd. Lösungsmitteln; ll. in der Wärme in Xylol, Nitrobenzol u. Tetrachloräthan mit roter Farbe; l. in h. Pyridin mit braunroter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit blauer und in konz. HNO_3 mit blauvioletter. Die gelbe Küpe färbt Baumwolle braunstichig violett. — *N,N′-Bis-α-naphthochinonyl-2′-äthoxy-3-benzidin*, $C_{34}H_{24}O_6N_2$. Aus 1 Mol. α-Äthoxybenzidin und 4 Mol. α-Naphthochinon in Eg. auf dem Wasserbade. Violettbraune Nadeln aus Nitrobenzol; F. 279—281°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln;



ll. in der Wärme in Nitrobenzol und Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit kornblumenblauer Farbe. Die gelbe Küpe färbt Baumwolle violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 446—62. 13/3. [2/2.] München. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

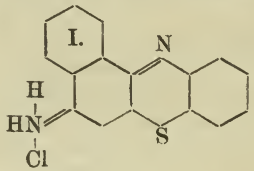
S. Reich und **E. Lenz**, *Über 2-Nitro-4-cyanbenzaldehyd und 6,6'-Dicyanindigo.* Die CN-Gruppe, an Stelle von NO_2 im Dinitrotoluol eingeführt, begünstigt die Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin (vgl. SACHS, KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1224; C. **1902**. II. 999), und man erhält das unbekannte *2-Nitro-4-cyanbenzaldehyd.* Der Aldehyd wurde untersucht: 1. auf die Leichtigkeit der Ringbildung seines Phenylhydrazons unter der Einw. von Alkali; 2. auf Isomerisation unter dem Einfluß von Licht; 3. auf die Umwandlung in Dicyanindigo.

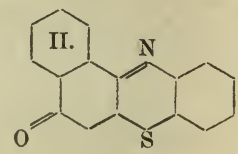
Versuchsteil. *2-Nitro-4-tolunitril.* Die Vorschrift von NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1535) wurde modifiziert: 136 g 2-Nitro-4-toluidin werden in 220 ccm konz. HCl und 660 ccm W. gel.; Abkühlen, Diazotieren mit 70,5 g $NaNO_2$ und Eintragen in eine Lsg. von Kupfercyanid auf dem Wasserbade. Nadeln aus h. W.; F. 107°; l. in A., Ä., Bzl. — *p-Dimethylaminophenyl-2-nitro-4-cyanophenylazomethin*, $C_{16}H_{14}N_4O_2$ = I., erhalten durch Erhitzen von 50 g Nitrotolunitril und 46 g p-Nitrosodimethylanilin in A. mit 34 g Na_2CO_3; fast schwarze Nadeln aus A.; F. 182,5—183° unter Zers.; wl. in Lg. und k. A., Ä., Bzl. und Nitrobzl. — *2-Nitro-4-cyanbenzaldehyd* = II., erhalten durch mehrstündiges Schütteln von 20 g Azomethin mit HCl und Bzl.; rote Nadeln aus Lg.; F. 110°; etwas l. in k. W., besser in h. W., h. Lg. und Chlf.; sll. in A., Bzl., Aceton, Ä. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakalisches Ag und färbt eine durch SO_2 entfärbte Fuchsinlsg. rot. — *Oxim*; rötliche Nadeln aus A.; F. 142—143°; sll. in A., Aceton, Ä.; weniger ll. in Bzl., Chlf.; noch weniger in Lg.; unl. in W. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{10}O_2N_4$; rote Krystalle aus A.; F. 202—203° unter Zers.; sll. in A., Ä., Aceton; weniger gut l. in Bzl., noch weniger in Lg., fast unl. in W. — Am Sonnenlichte verwandelte sich der Aldehyd in Bzl.-Lsg. in *Nitrosocyanbenzoesäure* (III.); gelbe Krystalle aus A.; F. 250° unter Zers.; l. in konz. H_2SO_4, gelborange; versetzt man die k. Lsg. mit Phenol, so erscheint eine grüne Färbung. — *6,6'-Dicyanindigo*, $C_{18}H_8O_2N_4$ = IV., erhalten durch Versetzen der Lsg. des Nitrocyanbenzaldehyds in Aceton mit W. und NaOH-Lsg. Blauviolettes Pulver, tieferfarbig als Indigo. Unl. in W. und Lg.; swl. in Aceton, Ä. und h. Bzl.; etwas l. grünblau in h. Chlf. und Eg. Lsg. in konz. H_2SO_4 tiefblau, sie enthält kein Sulfosäurederivat. Die Lsg. in h. Anilin



ist dichroitisch: grünblau bei durchgehendem Lichte, rotviolett durch Reflexion. ~~Dicyanindigo ist tiefgrün, ll. in k. Nitrobzl.~~; zll. in h. Nitrobzl. (blaugrün); zll. in k. Pyridin (blaugrün); rotviolett l. in h. fl. Paraffin; fast unl. in k. Xylol, etwas l. (blaugrün) in h. Xylol; unl. in Terpentinöl. Verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen. Sublimiert nicht bei Atmosphärendruck, zersetzt sich aber unter Entw. rotvioletter Dämpfe. Liefert mit Hydrosulfit eine in saurem Medium grüne Küpe; diese wird beim Neutralisieren gelborange, in alkal. Medium blutrot. Die saure Küpe färbt nicht, wohl aber die alkal. Baumwolle und Leinen werden purpurrot angefärbt; an der Luft wird die Farbe tiefblau. Die Färbung ist waschund lichtecht. Luftoxydation langsamer als bei Indigo. Versetzt man die rote Küpe mit etwas H_2O_2 und verd. mit W., so fällt Dicyanindigo. (Helv. chim. Acta **3**. 144—51. 1/2. 1920. [28/12. 1919.] Genf, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Knut Stahrfoss, *Über die Einwirkung von o-Aminothiophenol auf o-Chinone. I. Naphthophenothiazin-6.* (Vgl. Kehrmann, Leemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2079; C. **1907**. II. 148.) Bei Einw. von o-Aminothiophenol auf Oxynaphthochinonimidchlorhydrat in 80%iger Essigsäure erhält man einen Farbstoff, der durch Addition von HCl das Chlorhydrat der Formel I., also *Iminonaphthophenothiazinchlorhydrat* liefert. Diese Formel wurde wie folgt bewiesen. Bei Einw. von H_2SO_4 entsteht derselbe Körper (II.), der durch Einw. von o-Aminothiophenol auf 4-Oxynaphthochinon erhalten wird. Neben der Verb. I. entstehen bei oben erwähnter Rk. noch 2 andere Körper, über die Vf. später berichten wird. — *Chlorhydrat des Iminonaphthophenothiazins* = I., erhalten durch Kochen von 4,2 g o-Aminothiophenolchlorhydrat mit 4,2 g 4-Amino-1,2-naphthochinon in 80% Essigsäure und



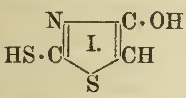


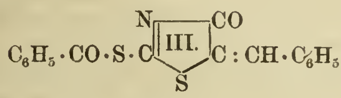
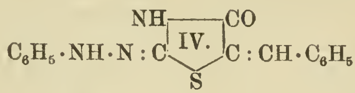
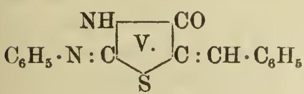
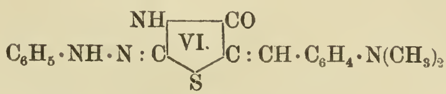
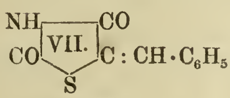
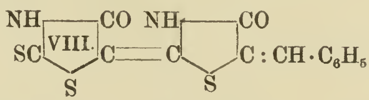
Verschmelzen des Reaktionsproduktes mit konz. HCl; braunes Krystallpulver, sll. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die bei Verdünnung in Rot umschlägt. Die freie Base ist gelb und unbeständig. (Helv. chim. Acta **3**. 134—38. 1/2. 1920. [20/12. 1919.] Lausanne, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) Schönfeld.

Ch. Gränacher, *Zur Kenntnis des Rhodanins.* Vf. beabsichtigte, die Konstitution der Rhodaninfarbstoffe, wie des aus Rhodanin mit $FeCl_3$ hergestellten Rhodaninrots u. dgl., aufzuklären und vermutete, daß es sich hier um indigoide Verbb. handelte. Die Reindarst. des Rhodaninrots bietet Schwierigkeiten, da es nicht krystallisiert erhalten werden kann. Vf. versuchte, durch öfteres Fällen und Umlösen den Farbstoff einheitlich zu gewinnen, die so gereinigte Verb. zeigte aber ein anderes Atomverhältnis. Vf. untersuchte das Rhodanin auf die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen u. stellte folgendes fest: Der Imidwasserstoff des Rhodanins beteiligte sich nicht an der Oxydation zu Rhodaninrot, da N-substituierte Rhodanine ebenfalls mit $FeCl_3$ zu roten Farbstoffen oxydiert werden. Benzalrhodanin wird durch $FeCl_3$ nicht verändert, die freie Methylengruppe ist also für die Farbstoffbildung notwendig. Rhodanin scheint mit μ-Mercapto-β-oxythiazol (I.) tautomer zu sein, in dem es gelingt, in alkal. Lsg. die Dibenzoylverb. II. herzustellen. Sind die H-Atome der Methylengruppe substituiert, wie im Benzalrhodanin, so erhält man die Monobenzoylverb. III. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin oder Anilin tritt der S der Thioketogruppe bei den Alkylidenrhodaninen aus, und man erhält die entsprechenden Phenylhydrazone oder Anilide, so aus Benzalrhodanin α-Benzalrhodanin-μ-phenylhydrazon IV., bezw. μ-Phenylimido-α-benzalrhodanin V. (ist die CH_2-Gruppe frei, wie bei N-Phenylrhodanin, so tritt der S der Thioketogruppe nicht in Rk., sondern es bildet sich mit Anilin Diphenylsulfoharnstoff, mit Phenylhydrazin Diphenylthiosemicarbazid). — *Versuchsteil. Rhodaninrot.* Das Rohprod. wurde nach Nencki (Journ. f. prakt. Ch. [2] **15**. 6) hergestellt; es enthält als Hauptprod. einen Farbstoff, der sich in Alkali mit roter Farbe löst. Daneben entsteht eine in Alkali blau l. Verb. und eine gelb gefärbte Substanz. Zur Prüfung des Rhodaninrots auf Reinheit wird eine Spur in Alkali gelöst und auf Filtrierpapier getröpfelt. Der reine Farbstoff zeigt keinen gelben Ring. Zur Reinigung wurde das Prod. mit 5—8%igem NH_3 ausgezogen; die Filtrate wurden mit Baryt versetzt. Der braunrote Nd. des Ba-Salzes des Farbstoffs wird mit W., A., Ä. gewaschen u. mit A. ausgekocht. Fällen des Farbstoffs mit HCl, Umlösen aus sd. Eg. unter

Zusatz von W.; braunrotes Pulver, zeigt beim Reiben grünen Metallglanz; l. in NH_3 mit roter Farbe. Die Analyse stimmte auf $C_{13}H_6O_5N_4S_{10}$.

Dibenzoylrhodanin = II., aus 6,5 g Rhodanin in 6,5 g $NaOC_2H_5$ in A. u. 15 g Benzoylchlorid unter starker Kühlung. Die Verb., die auch als benzoyliertes β-Oxy-μ-mercaptothiazol aufgefaßt werden kann, ist ll. in h. A., Eg. u. Lg. Nadeln (aus Eg. unter Zusatz von W.); F. 126°. — *α-Benzal-μ-benzoylmercaptothiazolin* = III., aus Benzalrhodanin in A. und KOH mit Benzylchlorid, gelbe Krystalle aus A.; F.



151—152°. — *α-Benzalrhodanin-μ-phenylhydrazon* = IV., durch Kochen von Benzalrhodanin in A. mit Phenylhydrazin u. Essigsäure; orange Krystalle aus Xylol; F. 219°; l. in A.; unl. in Wasser. — *α-p-Dimethylaminobenzalrhodanin-μ-phenylhydrazon* = VI., B. analog aus p-Dimethylaminobenzalrhodanin (rote Nadeln aus Pyridin mit Wasser; sintert bei 260°, F. 282°). Das Hydrazon lieferte rote Blättchen (aus Pyridin mit Wasser); F. 285° unter Zersetzung; unl. in Wasser; swl. in h. Alkohol; ll. in h. Pyridin. — α-Benzalrhodanin-μ-anilid = V., B. durch Erhitzen von Benzalrhodanin mit Anilin auf 160—170° bis zum Aufhören der H_2S-Entw.; rosa Blättchen aus Anilin; unl. in den gebräuchlichen Mitteln, l. in h., swl. in k. Anilin; F. 252—253°. — *α-p-Dimethylaminobenzalrhodanin-μ-anilid*, $C_{18}H_{17}ON_3S$, B. analog; gelbe Blättchen (aus Pyridin unter Zusatz von h. W.); F. 308°; swl.; zll. in h. Pyridin. — *Benzalsenfölessigsäure* = VII., erhalten durch Kochen von α-Benzalrhodaninanilid in Eg. u. konz. HCl unter Einleiten von HCl-Gas; Blättchen aus Alkohol; F. 238—240°. — Auf dieselbe Weise entsteht aus α-p-Dimethylaminobenzalrhodanin-μ-anilid *p-Dimethylaminobenzalsenfölessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2N_2S$; orange Nadeln (aus Pyridin mit W.); F. 296°. Ist identisch mit der durch Kondensation von Senfölessigsäure und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eg. dargestellten Verb. — *α-Benzyliden-α'-rhodanal-μ-rhodanin*, $C_{13}H_8O_2N_2S_3$ = VIII., erhalten durch Kochen molekularer Mengen Benzalrhodaninanilid und Rhodanin in wenig Essigsäureanhydrid. Braune Blättchen aus Nitrobenzol; in den meisten Solvenzien unl.; swl. in k., zll. in h. Nitrobenzol; l. in wss. Alkalien mit rosaroter Farbe. Die alkal. Lsgg. färben Seide orangegelb. — *Diphenylsulfoharnstoff*, erhalten durch Erhitzen von Phenylrhodanin mit Anilin auf 160—170°, Blättchen aus A.; F. 151—152°. — *Diphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Phenylrhodanin in A. u. Phenylhydrazin in Essigsäure; Nadeln aus A.; F. 176 bis 177°. (Helv. chim. Acta 3. 152—63. 1/2. 1920. [31/12. 1919.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

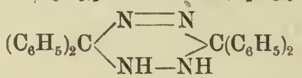
H. Staudinger und **Jules Meyer**, *Über neue organische Phosphorverbindungen. II. Phosphazine. (16. Mitteilung über aliphatische Diazoverbindungen.)* (I. s. Helv.

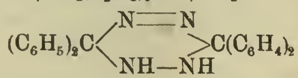
chim. Acta 2. 612; C. **1920**. I. 627.) Die tert. Phosphine setzen sich mit aliphatischen Diazokörpern um unter B. von Additionsverbb. nach folgender Formel:

$$R_2C{=}N{\equiv}N + {>}PR_3 \longrightarrow R_2C{=}N{-}N{=}PR_3$$
$$(R_2C{=}N{\equiv}N + {>}CR_2 \longrightarrow R_2C{=}N{-}N{=}CR_2).$$

Für die neuen Verbb. wird der Name *Phosphinazine* oder, abgekürzt, *Phosphazine* vorgeschlagen. Die Verbb. sind mit den Aldazinen oder Ketazinen zu vergleichen. Es wurden Triäthyl-, Diäthylphenyl- und Triphenylphosphin untersucht. Das reaktionsfähigste ist Triäthylphosphin. Nicht reaktionsfähig ist Phenylphosphorchlorid und PCl_3. Diphenyl- und Diphenylendiazomethan reagieren besonders leicht; aber auch Diazoessigester und Phenylbenzoyldiazomethan setzen sich rasch mit Phosphinen um. Auch vom Benzoyldiazoessigester wurden Phosphazine erhalten. Wie bei den Ketazinen vertieft auch hier der Diphenylenrest die Farbe. Die verschiedene Substitution im Phosphinrest ist ohne Einfluß auf die Farbe des Phosphazins. Durch W. werden die Phosphazine in Hydrazon und Phosphinoxyd zersetzt: $R_2C:N\cdot N:PR_3 + H_2O \longrightarrow R_2C:N\cdot NH_2 + O:PR_3$. Die Triphenylphosphinderivate sind sehr beständig; die Triäthylverbb. hydrolysieren leicht. Während die Phosphazine des Triäthylphosphins durch wss. A. in Hydrazin u. Phosphinoxyd gespalten werden, erfolgt in feuchtem Bzl. oder Chlf. folgende Spaltung:

$$2(C_6H_5)_2C:N\cdot N:P(C_2H_5)_3 + H_2O \longrightarrow \text{I.} + 2[(C_2H_5)_3P + O]?$$

I. 

II. 

Es entsteht ein Tetrahydrotetrazinderivat. Triphenylphosphinbenzophenonazin zers. sich in der Hitze zu N_2 u. Triphenylphosphindiphenylmethylen. Die Phosphazine haben basische Eigenschaften. Triphenylphosphinverbindungen sind schwach basisch, die des Triäthylphosphosphins sind stark basisch. Die Salze der Phosphazine sind farblos; mit konz. H_2SO_4, zum Teil auch mit konz. HCl bilden sich farbige, unbeständige Salze, die an die Salze des Triphenylcarbinols erinnern. Die festen Salze sind schwach gelb, enthalten 2 Mol. HCl. Triäthylphosphinfluorenonazin addiert 1 Mol. CH_3J. Die Phosphazine sind sehr reaktionsfähig. Sie reagieren mit Diphenylketen, Phenylisocyanat, CS_2, Phenylsenföl, ferner mit Anilin, Säurechloriden, HNO_2.

Experimenteller Teil. *Triäthylphosphinfluorenonazin*, $C_{19}H_{23}N_2P = (C_2H_5)_3P:N\cdot N:C(C_6H_4)_2$, erhalten durch Zufließenlassen von 11,2 g Triäthylphosphin in Bzl. zu 18,6 g Diazofluoren in Bzl. unter N-Atm. und Kühlung. Gelbe Krystalle aus Bzl.; F. 160°. Sehr empfindlich, zers. sich beim Umkrystallisieren. Beim Erhitzen über den F. wird 1 At. N abgespalten. — *Verb. mit Methyljodid*, $C_{19}H_{23}N_2P\cdot CH_3J$, B. aus den Komponenten; gelbes Krystallpulver; F. 109—113°; l. in A. und h. W. — Triäthylphosphinfluorenonazin ist in verd. HCl u. H_2SO_4 farblos l. und wird durch Lauge unverändert abgeschieden. L. in konz. k. H_2SO_4 mit oranger Farbe, beim Verdünnen wird die Lsg. farblos. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 zers. sich das Azin. Ähnlich verhält es sich gegenüber konz. HCl. — *HCl-Salz*, $C_{19}H_{23}N_2P\cdot 2HCl$. Durch Einleiten von HCl in die Bzl.-Lsg. des Phosphazins; gelbe Krystalle; l. in A.; zers. sich an feuchter Luft. Aus der alkoh. Lsg. wird durch Eindampfen *Benzophenonhydrazon* gewonnen. Das Phosphazin ist in CS_2 blauviolett l.; ähnliche Rk. erfolgt mit Senföl. Diphenylketen lagert sich energisch an. Durch kurzes Kochen der alkoh. Lsg. erhält man *Fluorenonhydrazon* und *Phosphinoxyd*. — *Bidiphenylentetrahydrotetrazin* (?) = II., erhalten durch Lösen des Phosphazins in feuchtem Chlf. oder Bzl. Orange Krystalle; swl., F. 320°. L. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Triphenylphosphinfluorenonazin*, $(C_6H_5)_3P:N\cdot N:C(C_6H_4)_2$, B. analog (die Rk. verläuft ziemlich langsam). Gelbe Krystalle aus Bzl.; F. 209—210° unter Zers. Ist recht beständig u. gegen Lösungsmittel viel weniger

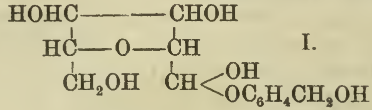
empfindlich. Spaltet bei 220° N ab. Ist viel schwächer basisch als das Triäthylphosphinderivat. CH_3J wird nicht addiert. Unl. in HCl und verd. H_2SO_4. L. in konz. H_2SO_4 orangerot; beim Verdünnen wird das Salz zers., es scheidet sich das Phosphazin aus. — *Salzsaures Salz*, $C_{31}H_{23}N_2P \cdot 2\,HCl$, dargestellt wie oben. Sehr unbeständig, F. unscharf. Dissoziiert allmählich in ein HCl-ärmeres Produkt. — *Phenyldiäthylphosphinfluorenon*, $C_{23}H_{29}N_2P$, B. aus Diäthylphenylphosphin u. Diazofluoren in Ä. u. Bzl. bei recht lebhafter Rk. Gelbe Krystalle (aus Chlf. mit PAe.); F. 115°. L. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä. u. PAe. Recht beständig. Zers. sich in der Hitze unter N-Entw. Hydrolyse in wss. A. zu Hydrazon und *Diäthylphenylphosphinoxyd*. Ist schwach basisch, wl. in verd. HCl u. H_2SO_4; gelb l. in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen farblos. — *Salzsaures Salz*, $C_{23}H_{23}N_2P \cdot 2\,HCl$, B. durch Einleiten von HCl in die Lsg. des Phosphazins in Bzl. + Ä. Hellgelb; F. über 250°. — *Triäthylphosphinbenzophenonazin*, $(C_2H_5)_3P : N \cdot N : C(C_6H_5)_2$, B. aus Diphenyldiazomethan und Triäthylphosphin in PAe. unter Kühlung; gelbe, sehr empfindliche Krystalle. Wurde nicht rein hergestellt. — *Bidiphenyltetrahydrotetrazin* = I., entsteht bei der Darst. des obigen Phosphazins beim Stehenlassen der Krystalle des Phosphazins unter PAe., besonders bei Zusatz von Chlf.; swl. in Ä.; ll. in Bzl. und Chlf. Gelbes Krystallpulver (aus Chlf. mit Ä.); F. 204,5 bis 205,5°. — *Phenyldiäthylphosphinbenzophenonazin*, $(C_6H_5)(C_2H_5)_2P : N \cdot N : C(C_6H_5)_2$, aus Diphenyldiazomethan in Ä. u. Diäthylphenylphosphin. Schwachgelbe Krystalle aus Ä., F. 113°. Spaltet beim Erhitzen 1 At. N ab. Erhitzen mit verd. A. führt zu *Benzophenonhydrazon* u. *Phenyldiäthylphosphinoxyd*. L. in verd. u. konz. HCl (farblos). Gelb l. in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen farblos. — *Triphenylphosphinbenzophenonazin*, $(C_6H_5)_3P : N \cdot N : C(C_6H_5)_2$, B. analog. Recht beständig. Swl. in Ä. u. PAe.; zll. in Bzl. u. Chlf. Fast weiße Krystalle (aus Chlf. mit Ä.); F. 173° unter Zers. Beim Kochen mit A. Hydrolyse zu Triphenylphosphinoxyd u. Benzophenonhydrazon. Ist kaum l. in verd. HCl und H_2SO_4; wl. in konz. HCl; ll. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und wird beim Verdünnen unverändert ausgeschieden. — *Salzsaures Salz* (mit 2 Mol. HCl), B. wie oben; weißes Krystallpulver; F. ca. 185° unter Zers. — Mit *Diazoessigester* reagiert *Triäthylphosphin* lebhaft; es bildete sich *Triäthylphosphinoxyd*, offenbar aus dem Phosphazin durch Hydrolyse entstanden. Auch mit *Phenyldiäthylphosphin* reagiert Diazoessigester, ohne daß ein krystallisiertes Prod. erhalten werden konnte.

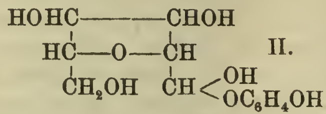
Triphenylphosphinglyoxylesterazin, $(C_6H_5)_3P : N \cdot N : CHCO_2C_2H_5$, erhalten durch vierwöchiges Stehenlassen von 2,5 g Triphenylphosphin u. 3,5 g Diazoessigester in wenig Ä. Weiße Krystalle aus Ä. + Bzl.; F. 113—114°. In der äth. Lsg. bleibt ein Körper vom F. ca. 150° zurück. — *Phenylbenzoyldiazomethan* setzt sich leicht mit Träthylphosphin um; das Phosphazin wird aber leicht zu *Benzilhydrazon* hydrolysiert. Ebenso wird mit *Triphenylphosphin* ein krystallisiertes Azin erhalten. — *Benzoyldiazoessigester* reagiert ebenfalls mit beiden Phosphinen. (Helv. chim. Acta 2. 619—35. 1/12. [10/9.] 1919. Zürich, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

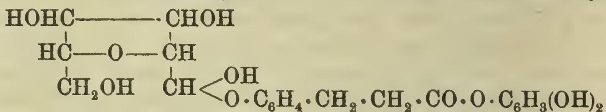
Amé Pictet und **Henry Goudet**, *Über die Destillation einiger Glucoside unter vermindertem Druck.* Fast sämtliche Glucoside sind bekanntlich linksdrehend, während die Hydrolyse rechtsdrehende Glucose liefert. Daraus könnte man schließen, daß die Glucosegruppierung im Mol. der Glucoside nicht enthalten ist, sondern durch eine andere, verwandte, jedoch linksdrehende Gruppierung ersetzt ist. Zur Aufklärung dieser Frage wurden 3 Glucoside, *Salicin*, *Arbutin* u. *Phlorrhizin* bei 12—15 mm Hg trocken destilliert. 120 g *Salicin* ergaben bei der Dest. 26 g wss. Fl., 42 g feste Prodd., 43 g Rückstand, 9 g Gase und Verluste. Die wss. Fl. enthielt *Furfurol*. Aus der festen M. wurde mit k. Aceton *Lävoglucosan* isoliert; $[\alpha]_D^{20}$ in W. = —66,73°. — 50 g *Arbutin* ergaben bei der Vakuumdest. 8 g wss. Fl., 28,5 g feste Prodd., 9,5 g Rückstand. Die Fl. enthielt Furfurol. Die feste M.

wurde mit W. u. Ä. behandelt. Aus der äth. Lsg. wurde *Hydrochinon*, aus der wss. Lsg. *Lävoglucosan* isoliert. — 8 g *Phlorrhizin* lieferten bei der Dest. 1,6 g wss. Fl., 1,4 g feste Prodd., 4 g Rückstand. Aus den festen Prodd. wurden *Lävoglucosan* und *Phloretinsäure* isoliert, ferner *Phloroglucin*. Danach kommt die B. von z. B. Salicin im Sinne folgender Gleichung zustande:

$$\underset{\text{Lävoglucosan}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} = \text{Salicin.}$$


I.


II.

III.


Für die 3 Glucoside ergeben sich die Formeln I., II., III. (Salicin, Arbutin, Phlorrhizin). (Helv. chim. Acta **2**. 698—703. 1/12. [3/10.] 1919. Genf, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) Schönfeld

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

H. Lührig, *Über den Blausäuregehalt von Phaseolus lunatus.* Die *Blausäure* läßt sich aus der *weißen Mondbohne* durch richtige Zubereitung vollständig entfernen. Durch *Mandelemulsin* oder *Magensekret* wird nicht mehr HCN aus den Bohnen entwickelt als durch das Einweichwasser allein. Zur *Best. der HCN* unterwirft der Vf. die Probe nach dem Ansäuern mit Weinsäure der Wasserdampf-Dest. im CO_2-Strom, fängt das Destillat in Silbernitratlsg. auf, versetzt mit NH_3, erwärmt, filtriert ab und fällt mit HNO_3 wieder aus; das AgCN wird abfiltriert, verascht und als Ag gewogen. Zur schnellen Kontrolle, ob Bohnen verdächtig sind, gibt die Menge des im Destillat abgeschiedenen Nd. einen Anhalt für die Menge HCN. Eine andere Probe wird nach der Zubereitung untersucht, indem man das Destillat nach der Behandlung mit Schwefelammoninm mit HCl und $FeCl_3$ auf Rhodanverbb. prüft. (Chem.-Ztg. **44**. 166—67. 24/2. Breslau, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) Jung.

A. W. van der Haar, *Über das Vorkommen der Chlorogensäure in den Araliaceen und über die Reaktion von Gorter.* Während Gorter (Liebigs Ann. **359**. 217; C. **1909**. II. 372) in Indien die gesamten Arten der Araliaceen chlorogensäurehaltig fand, konnte Vf. unter den in Europa, im botanischen Garten in Utrecht, gewachsenen Pflanzen nur bei *Hedera* Helix und der var. maderiensis diese Substanz nachweisen. Auch hier war der Ä. nur schwach gelb ohne blaue Fluorescenz. (Pharm. Weekblad **57**. 194—95. 21/2. 1920. [Dez. 1919.] Utrecht, Lab. v. d. Onderl. Pharm. Grooth.) Hartogh.

A. Heiduschka und **S. Felser**, *Beitrag zur Kenntnis der Fettsäuren des Erdnußöles.* Vff. erörtern zunächst eingehend kritisch das einschlägige Schrifttum. Da von den bisher bekannten Verff. zur Abscheidung der *Arachinsäure* und *Lignocerinsäure* auch die drei aussichtsreichsten, nämlich die Verff. von Renard, von Kreis u. von Jean, keine gut übereinstimmende Werte geben und außerdem umständlich oder zeitraubend sind, bestimmen Vff. die Arachinsäure u. Lignocerinsäure — als rohe Arachinsäure von Vff. bezeichnet — durch Titration mit alkoh. $^1/_{10}$-n. KOH. Es werden dazu 10 g Öl mit 20 ccm Meiszlscher KOH verseift; die Seifenlsg. wird wie üblich mit HCl zers. und mit Ä. erschöpft und der äth. Rückstand in 100 ccm 96%ig. A. gel. und mit alkoh. $^1/_{10}$-n. KOH titriert. Es wird so lange titriert, bis ein mit einem Capillarrohre entnommener Tropfen der Fl. in 1—2 ccm einer bei

Zimmertemp. mit Arachinsäure u. arachinsaurem Kalium gesättigten 96%ig. alkoh. Lsg. eine Trübung durch Ausfallen von K-Arachat erzeugt. Das Verf. ist schnell ausführbar und eignet sich besonders gut zur Gewinnung der rohen Arachinsäure, da die Ndd. mangels jeden Überschusses von KOH leicht filtrierbar und ziemlich reines K-Arachat sind. Zur Best. der gesamten festen Fettsäuren im Erdnußöle gehen die Vff. von der Schwerlöslichkeit der Pb-Salze der festen Fettsäuren in Ä. aus. Die gesamten Fettsäuren werden dazu in sehr viel Ä. gel. und mit alkoh. Pb-Acetatlsg. titriert. Das Ende der Titration wird festgestellt, indem man Streifen Filtrierpapiers wenig in die Fl. eintaucht u. die Fl. etwa 2 cm hoch steigen läßt. Dann wird auf diesen Streifen mit $(NH_4)_2S$-Lsg. getüpfelt; der Endpunkt zeigt sich deutlich an durch allgemeine Braunfärbung des Streifens, also auch des nur durch Capillarwrkg. benetzten Teiles. Die Acetatlsg. wurde hergestellt durch Sättigen von 96%ig. A. bei etwa 12° mit Pb-Acetat und Best. des Pb als Sulfat in 10 ccm. 1 l der Lsg. ist äquivalent 43,51 g Arachinsäure. Das Verf. liefert keine absolut genauen Zahlen, da einerseits Pb-Salze der festen Fettsäuren wenig in Ä. l. sind, andererseits die Pb-Salze einiger fl., oder besser ungesättigten Fettsäuren in Ä. wl. sind. Es ist aber bisher kein besseres Trennungsverf. der fl. und festen Fettsäuren bekannt. Nach dem Verf. von HEHNER und MITCHELL (Analyst **1896**. 328; C. **97**. I. 339) konnte in dem Erdnußöle keine Stearinsäure nachgewiesen werden; es fiel aber bei dem Verf. zur Abscheidung der Palmitinsäure eine Säure aus, deren Eigenschaften der *Daturinsäure* oder Heptadekylsäure entsprechen. Da sich diese Säure schon wiederholt als ein eutektisches Gemisch erwiesen hatte (vgl. HEIDUSCHKA u. LÜFT, Arch. der Pharm. **257**. 33; C. **1919**. I. 746), wurde sie auch hierbei daraufhin geprüft, und zwar unter Verwendung der Flüchtigkeit der Säure (l. c.). Danach erwies sich die „Daturinsäure" als ein eutektisches Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure. Das Verf. von HEHNER und MITCHELL hat also in diesem Falle versagt. Die *Hypogäasäure* scheint kein beständiger Bestandteil des Erdnußöles zu sein; es scheint solche Öle zu geben, die frei von dieser Säure sind, während in Erdnußölen mit höheren Jodzahlen die Ölsäure ganz oder teilweise durch Hypogäasäure vertreten zu sein scheint. Die großen Schwankungen der Jodzahl des Erdnußöles weisen auf eine wechselnde Zus. der ungesättigten Fettsäuren hin. Zur Prüfung der qualitativen Zus. der ungesättigten Fettsäuren des untersuchten Erdnußöles diente die Oxydation der Säuren und Prüfung der Oxydationsprodd. und ferner die Unters. der Fettsäurebromide. Es bestanden danach die ungesättigten Fettsäuren aus *Linolsäure* (entsprechend Tetraoxystearinsäure) in geringer Menge, aus *Ölsäure* (entsprechend der Dioxystearinsäure) und *Hypogäasäure* (entsprechend der Dioxypalmitinsäure), diese jedoch nur in sehr geringer Menge (nach Schätzung etwa $^1/_{20}$ der Ölsäure). Mittels der Bromide berechnete sich, daß die fl. Fettsäuren aus 91,5% Ölsäure (+ Hypogäasäure) und 85% Linolsäure bestanden.

Das von Vff. untersuchte Erdnußöl zeigte: SZ. 2,24, VS. 190,5, Ätherzahl 188,24, HEHNERsche Zahl 95,47, REICHERT-MEISZLsche Zahl 0,37, POLENSKEsche Zahl 0,32, Jodzahl 86,14, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 281,0. Es enthielt also keine in W. l. Fettsäuren und keine mittleren Glieder der Essigsäurereihe, wie Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure. Die Unters. des Öles und die dabei erhaltenen Ergebnisse werden im einzelnen eingehend dargelegt. Hierzu muß auf das Original verwiesen werden. Nach den Unterss. war die Zus. der Fettsäuren des untersuchten Erdnußöles im wesentlichen folgende (%): Arachinsäure 2,3, Lignocerinsäure 1,9, Stearinsäure 4,5, Palmitinsäure 4,0, Ölsäure (+ Hypogäasäure 79,9, Linolsäure 7,4. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **38**. 241—65. 15/11. [17/9.] 1919. Würzburg, Lab. f. angew. Chemie.) RÜHLE.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Plahn-Appiani, *Die Erschwernisse der Beobachtung des Vererbungsvorganges im Zuckergehalte der Beta-Rüben.* (Vgl. Zentralblatt f. Zuckerind. **27**. 405; C. **1919**. IV. 46.) Es werden jetzt alle jene Momente aufgeführt, welche die Vererbungstendenz nach irgendeiner Richtung verschieben, deren Feststellung erschweren oder möglicherweise auch ganz in Frage stellen können. Näher besprochen werden die aus der veränderten Wurzelbildung u. aus der wechselnden Beblattung hervorgehenden Momente und das vermeintlich zwischen ihnen bestehende Ursachenverhältnis. (Zentralblatt f. Zuckerind. **28**. 7—8. 4/10. 1919.) BLOCH.

O. Svanberg, *Über die Optimalbedingungen der Milchsäurebakterien vom Typus Streptococcus lactis.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 120; C. **1920**. I. 228.) In Verss. mit Bacterium casei ε und Streptococcus lactis bestätigte sich die bereits durch andere Arbeiten festgestellte Tatsache, daß die in Kulturen von Bakterien und Hefen erzeugten H-Ionenkonzz. nicht optimale für das Wachstum sind; deshalb gerinnen schwach angesäuerte sterile Milchproben nach der Einimpfung von Str. lactis immer umso eher, je weniger Säure von vornherein zugesetzt wurde, je näher also die Ausgangsrk. der Milchprobe derjenigen der sterilisierten Kuhmilch ($p_H = 6$) gleichkommt. Als Säuregrenze für das Wachstumsvermögen dieser Bakterien wurde immer $p_H = 3{,}3 - 3{,}4$ gefunden, gleichgültig, ob diese Rk. durch Zusatz von H_2SO_4, HCl oder H_3PO_4 hergestellt worden war. Der Umstand, daß die natürliche Acidität der Kuhmilch $p_H = 6$ das Wachstumsoptimum des Str. lactis darstellt, erklärt auch, warum die in frischer Kuhmilch anfänglich in der Minderzahl vorhandenen echten Milchsäurebakterien sich bald als Reinkulturen entwickeln. Ein Stamm von Bact. casei ε, welcher bei 35° bis zu $p_H = 3{,}0$ säuerte, besaß keine größere Aciditätstoleranz, als die Milchsäurebakterien. Die größere Milchsäurebildung erklärte sich durch eine viel geringere Empfindlichkeit gegenüber undissoziierter Milchsäure. Bact. ε säuerte nämlich in vorher mit steigenden Mengen Natriumlactat versetzten Würze- und Molkekulturen, bis diese in bezug auf undissoziierte Milchsäuremoleküle 0,1 — normal waren, während St. lactis in demselben Maß schon in 0,01-n. Lsg. zu gären aufhört. Bact. casei ist sehr alkaliempfindlich und wächst nicht mehr beim Neutralpunkt $p_H = 7{,}1$, entwickelt sich daher auch nicht auf den gegen Lackmus neutralisierten Laboratoriumsnährböden. Diese Tatsachen gelten jedoch nur für Milchsäurebakterien aus Milch. Auf Kulturen von Hefe in alkal. Zuckerlsg. konnten alkalibeständige Kokken gezüchtet werden, die bei 2maliger Überimpfung in Hefewasser bei 35° und $p_H = 9{,}7$ als Reinkulturen erhalten wurden und sich bei der Züchtung auf Milch und Gelatinekulturen wie Str. lactis verhielten. (Ztschr. f. techn. Biologie **7**. 129—32. November [23/4.] Stockholm, Chem. Lab.) GUGGENHEIM.

Paul Börnstein, *Über den Bau des Receptorenapparates der paragglutinierenden Bakterien.* Die paragglutinierenden Bakterien besitzen neben ihren arteigenen Orthoreceptoren für bestimmte Krankheiten spezifische Parareceptoren. Bei Bindungsverss. mit einem ruhrparagglutinierenden Colistamm hob die Beladung der einen Receptorengruppe die Bindungsfähigkeit der anderen mehr oder weniger auf. Dieser Befund bestätigt die Ansicht EPSTEINs (vgl. Wien. klin. Wchschr. **31**. 1114; C. **1919**. I. 106.), daß den Bindungsverss. FRIEDBERGERs keine Beweiskraft für die ätiologische Bedeutung der X-Stämme zukommt. Er bildet vielmehr eine weitere Stütze für die Anschauung, daß auch die WEIL-FELIXsche Rk. als eine Art der Paragglutination anzusehen ist. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 208—10. 1/3. Berlin. Serolog. Abt. d. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH".) BORINSKI.

Fritz Schanz, *Die bakteriologische Diagnose der Diphtherie.* Vf. vertritt die Ansicht, daß die bakteriologische Diphtheriediagnose fehl geht. Die ERNSTsche

Körnchenfärbung gibt keine Möglichkeit, echte Diphtheriebacillen von Pseudobacillen zu unterscheiden. Bei 25% der Patienten des Vfs. konnten auf dem Bindehautsack *Xerosebacillen* festgestellt werden, die sich bakteriologisch von echten Diphtheriebacillen nicht unterscheiden lassen. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 210—12. 1/3. Dresden.) BORINSKI.

Hans Geilinger, *Mitteilung über einen eigenartigen bakteriologischen Befund bei einer bombierten Fleischkonserve.* (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **11**. 1—11. Lab. des Eidgen. Gesundheitsamts. — C. **1920**. I. 475.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

H. C. Sherman und **Dora E. Neun**, *Die proteolytische Aktivität von Pankreasamylasepräparaten.* Die *proteolytische Aktivität von Pankreasamylasepräparaten* beruht wahrscheinlich darauf, daß eine *Protease* vorhanden ist, die nahezu die gleichen Löslichkeiten wie die *Amylase* besitzt. Hochwertiges Handelspankreatin wird mit 50%ig. A. extrahiert und das Filtrat mit A. + Ä. ausgefällt. Der Nd. wird in W. gel. und mit absol. A. ausgefällt, dann gel. u. in 50%ig. A. bei Ggw. von Maltose dialysiert, zum Schluß wird mit einem gleichen Vol. A. + Ä. (1 : 1) ausgefällt. Bei diesem Verf. setzt sich in den Dialysiersäcken etwas Material ab, welches jetzt in 50%ig. A. unl. ist. Dieses Prod. besitzt eine stärkere proteolytische Aktivität, als das endgültige Amylasepräparat; die diastatische Kraft ist sehr gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1855—62. Nov. [16/8.] 1919. New York, Columbia Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

H. C. Sherman und **Florence Walker**, *Der Einfluß von Asparaginsäure und Asparagin auf die Enzymhydrolyse der Stärke.* Die Wrkg. von *Speichel*, *Pankreatin* und gereinigter *Pankreasamylase* auf alkaligewaschene Kartoffel-, Weizen-, Mais- und Reisstärke, sowie auf LINTNERS „lösliche" Stärke wird durch die Zugabe kleiner Mengen gekochter, neutralisierter, wss. Kartoffelextrakte beschleunigt. Die Wrkg. vegetabilischer Amylasen wird durch die Zugabe von Kartoffelextrakt nicht beeinflußt. Die Zugabe von neutralisierter *Asparaginsäure* u. *Asparagin* beschleunigt die Wrkg. von Speichel, Pankreatin, gereinigter Pankreas- und Malzamylase. Bei Verwendung von Malzextrakt oder Präparaten aus *Aspergillus oryzae* konnte keine Aktivierung festgestellt werden. Die gleichzeitige Zugabe von asparaginsaurem Na und Asparagin bewirkt keine erhöhte Aktivität. Die untersuchten Aminoverbb. werden zu einer Lsg. gegeben, die die Optimumkonz. an NaCl und Phosphat enthält; demnach ist die Aktivität additiv in bezug auf die durch NaCl und Phosphat bedingte Aktivität. Die Unters. soll auf weitere Aminoverbb. ausgedehnt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1866—73. Nov. [29/8] 1919. New York, Columbia Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

A. Kesseler, *Zur Frage der Kieselsäuretherapie bei Lungentuberkulose.* Bericht über ein auf Veranlassung von JANSSEN hergestelltes Kieselsäurepräparat „*Silicium vegetabile, Dialysatum Golaz*". Es enthält in der Tagesdosis von 3 Teelöffeln 43—272 mg SiO_2. Ferner wurden Tabletten mit einem Gehalt von 0,75 mg SiO_2 angewandt. Nach der Einverleibung des Siliciums nahmen in 4 Fällen die Leukocytenzahlen ab, in 11 Fällen erfolgte eine Vermehrung derselben, ein Fall blieb unverändert. Die durchschnittliche Zunahme der Leukocyten betrug 12,8%. Die Vermehrung betraf hauptsächlich die neutrophilen Zellen, erheblich weniger die Lymphocyten. Da von einer Vermehrung der mehrkernigen weißen Blutzellen eine heilsame Einw. auf die Tuberkulose zu erwarten ist, glaubt Vf., auf Grund obiger Befunde und günstiger klinischer Erfahrungen die Kieselsäuretherapie empfehlen zu können. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 239—40. 26/2. Davos, Bergsanatorium und Deutsches Kriegerkurhaus.) BORINSKI.

E. Rost, *Das Zink vom physiologischen und toxikologischen Standpunkt.* Be-

richt über Unterss., die zur Aufklärung der Entstehung des Messinggießfiebers, bezw. des Zinkhüttensiechtums vorgenommen wurden. Ein Selbstvers., bei dem durch Teilnahme an einem Guß das typische Krankheitsbild des Gießfiebers ausgelöst wurde, wird eingehend beschrieben. Bei Unterss. des Kots von Gießarbeitern und Versuchspersonen wurde regelmäßig Zn und Cu festgestellt. (Vgl. ROST und WEITZEL, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **51**. 494; C. **1920**. I. 42.) (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **29**. 549—68. Berlin.) BORINSKI.

Martin Lerche, *Enthaarungsversuche bei Impftieren.* Bericht über Verss. mit einigen Enthaarungsmitteln. Geprüft wurden: Calciumhydrosulfid, eine Mischung von zwei Teilen Strontiumsulfid mit je einem Teil ZnO und Talcum: reines Strontiumsulfid, das von der Firma BEIERSDORF hergestellte Depilatorium nach UNNA und eine Mischung aus gleichen Teilen von Natriummonosulfuratum, Calcar ust. und Amylum tritici. Vf. empfiehlt auf Grund seiner Beobachtungen besonders die Verwendung von *Strontiumsulfid* und des *Unnaschen Depilatoriums.* (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28**. 99—100. 28/2. Halle a. S. Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Sachsen.) BORINSKI.

K. Krafft, *Über etwaige Folgen bei Verwendung giftiger Bariumverbindungen zu Rattengift.* Im Anschluß an einige Vergiftungen von Haustieren mit *Bariumcarbonat* enthaltendem Rattengift macht Vf. darauf aufmerksam, daß Bariumcarbonat giftig wirkt, weil das technische Prod. mit ll. Bariumsulfid verunreinigt ist, und die HCl des Magens einen Teil des Bariumcarbonats löst. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 48. 24/2. Chem. Lab. d. Württemb. Medizinalkollegiums.) JUNG.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

W. W. Coblentz und **W. B. Emerson**, *Die relative Empfindlichkeit des Durchschnittsauges gegen Licht verschiedener Farbe, und einige Anwendungen auf Strahlungsprobleme.* Auf Grund der Messungen von 130 Beobachtern, die mit Hilfe eines Flimmer- und eines Gleichheitsphotometers ausgeführt waren, wird die relative Lichtempfindlichkeit eines Durchschnittsnormalauges festgestellt. Das Maximum der Sichtbarkeit dieses Durchnittsauges liegt bei $\lambda = 0{,}5576\ \mu$. (Journ. Franklin Inst. **184**. 309. August 1917. Auszug aus dem Scientific Paper Nr. 303 des U. S. Bureau of Standards.) J. MEYER.

Ernst Billigheimer, *Das Blutbild im Greisenalter unter besonderer Berücksichtigung der Kriegsverhältnisse.* Bericht über Unterss. des Blutbildes von 60 Personen im Alter von 70—90 Jahren, die angestellt wurden, um den Einfluß der Kriegskost auch für diese Altersstufen festzustellen. Die Ergebnisse der Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Leukocytenzahlen sind normal (früher oft erhöht). Die Lymphocyten sind relativ vermehrt (gegenüber den im Frieden gewonnenen Resultaten). Die Erythrocyten sind vermindert (früher vermehrt und vermindert). Der Färbeindex ist normal (früher normal und vermindert). Der Eiweißgehalt des Serums ist normal (früher Angaben erhöhter und normaler Blutkonz.). Die Resistenz der Blutkörperchen gegenüber hypotonischer Kochsalzlsg. ist normal, oft sogar andeutungsweise gesteigert (früher vermindert). Es ist anzunehmen, daß die Änderung des Blutbildes durch die chronische Unterernährung der letzten Zeit sowohl direkt (Mangel an festen Stoffen, wasserreiche Kost) als auch vielleicht bis zu einem gewissen Grade indirekt durch Vermittlung des vegetativen Nervensystems hervorgerufen ist. Es wird ferner die Möglichkeit vermehrter autolytischer Prozesse in Betracht gezogen. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 204—7. 1/3. Frankfurt a. M. Neurologische Klinik d. Univ.) BORINSKI.

H. Königer, *Über intermittierende Therapie. II. Über intermittierende Behandlung mit antipyretischen Substanzen.* Vf. erörtert die Frage, ob die antipyretische Behandlung als eine rein symptomatische aufzufassen ist. Er hat bereits

früher festgestellt, daß die chemische Antipyrese bei tuberkulösen Erkrankungen sehr häufig Wrkgg. entfaltet, die über eine symptomatische Beeinflussung weit hinausgehen. Auf Grund der jetzt mitgeteilten Beobachtungen gelangt er zu dem Ergebnis, daß die Antipyretica bei tuberkulösen Krankheiten nicht nur vorübergehend die Temp. beruhigen, sondern in geeigneten Fällen auch die Entfieberung begünstigen. Sie wirken dabei weniger auf das Fiebersymptom als auf die Krankheit selbst ein. Es handelt sich demnach nicht um eine Fieberbehandlung, sondern um eine Krankheitsbehandlung, und auch fieberfreie Fälle werden infolgedessen durch diese Behandlungsweise günstig beeinflußt. (Münch. med. Wchschr. **67**. 205—7. 20/2. Erlangen, Med. Klinik.) BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

E. A. Mitscherlich, *Zum Gehalt der Haferpflanze an Phosphorsäure und seinen Beziehungen zu der durch eine Nährstoffzufuhr bedingten Ertragserhöhung.* Vf. prüft auf Grund eigenen Materials das von PFEIFFER aufgestellte Gesetz (PFEIFFER, SIMMERMACHER u. RIPPEL, Journ. f. Landw. **67**. 1; C. **1919**. III. 736.) nach und findet, daß das Gesetz auf verschiedene Wirkungsfaktoren bedingende Düngemittel keine Anwendung findet. Es besteht nur zu Recht in den Fällen, in welchen die Wirkungsfaktoren des den betreffenden Nährstoff enthaltenden Düngemittels annähernd konstant sind. Das ist stets dann der Fall, wenn keine andere chemische Einflüsse auf den betreffenden Nährstoff in Betracht kommen. Solch ein Fall lag vor bei den PFEIFFERschen Verss., wo bei den die verschiedenen Kurven bedingenden Versuchsreihen weder Boden noch Grunddüngung, sondern lediglich die Wasser- und die Lichtzufuhr anders gestaltet wurde. Nur die Permutitreihe macht davon eine Ausnahme und führte daher auch PFEIFFER zu abweichenden Ergebnissen. (Journ. f. Landw. **67**. 171—76. Nov. 1919. Königsberg.) VOLHARD.

A. Morgen, Ref., **H. Wagner**, **G. Schöler** und **Elsa Ohlmer**, *Fütterungsversuche mit Leimkraftfutter an Milchtieren.* Durch Fütterungsvers. mit Leimkraftfutter (Vergleichsfutter: Fleischmehl) konnte zunächst im Einklang mit früheren Autoren, gezeigt werden, daß Leimkraftfutter ganz erheblich eiweißsparend wirkt, ein Resultat, zu dem Vf. schon in früheren Arbeiten gelangt war. Es konnte ferner auch nachgewiesen werden, daß der Leimstickstoff auch zur Milchbildung mit verwendet werden konnte; man wird daher gut tun, bei dem zur Zt. herrschenden Eiweißmangel auf dem Futtermittelmarkt den Leimfuttermitteln erhöhte Beachtung zu schenken. (Landw. Vers.-Stat. **94**. 219—50. November 1919, Versuchsstation Hohenheim.) VOLHARD.

F. Bibliographie.

Nicolai, G. F., Die Biologie des Krieges. Betrachtungen eines deutschen Naturforschers. 1. Originalausgabe (2. Auflage). 5. Tausend. 2 Teile. Zürich 1919. gr. 8. 556 SS. mit 4 colorierten Tafeln u. Figuren. Mark 35.

Ostwald, W., Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für jedermann. 4. Auflage. Braunschweig 1919. gr. 8. XVIII u. 866 SS. mit 74 Figuren. Halbleinenband. Mark 6,80.

Paweck, H., Vorlesungen über elektrische Akkumulatoren. Mit Einführung in die elektrochemische Theorie. Wien 1919. 8. V u. 101 SS. Mark 5,60.

Pöschl, V., Stoffkunde. Einführung in die Waren-, insbesondere in die Chemikalienkunde. Leipzig 1919. gr. 8. XVI u. 457 SS. mit 148 Figuren. Halbleinenband. Mark 20.

Prausnitz, W., Grundzüge der Hygiene. 11., vermehrte Auflage. München 1919. gr. 8. IV u. 761 SS. mit 284 Figuren. Mark 20.

Rideal, E. K., Industrial Electrometallurgy. Including electrolytic and electrothermal processes. New York 1919. 8. with figures. cloth. (Doll. 2.)

Riecke, E., Lehrbuch der Physik. Zu eigenem Studium und zum Gebrauche bei Vorlesungen. 6., vermehrte Auflage, herausgegeben von **E. Lecher**. Band II: Magnetismus und Elektrizität. Leipzig 1919. gr. 8. XIV und 636 SS. mit 306 Figuren. Mark 23.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1918—1919. 660 SS. mit 750 Figg. Mark 53,20, gebunden Mark 63,80.

Riiber, C. N., Kort oversigt over Kemien. 2. utgave. Trondhjem 1919. 8. VIII u. 237 pg. Gebunden. (Kr. 11,50.)

Sammlung Vieweg. Tagesfragen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 15: 2., vermehrte Auflage; 38: 4. Aufl.; 45—46. Braunschweig 1919. gr. 8.

Heft 15: **Valentiner, S.**, Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung. 2. Aufl. 102 SS. mit 8 Figg. Mark 3,60. — Heft 38: **Einstein, A.**, Über die spezielle u. allgemeine Relativitätstheorie. 4. Aufl. 87 SS. mit 3 Figg. Mark 2,80. — Heft 45: **Fajans, K.**, Radioaktivität und neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. 120 SS. mit 7 Figg. Mark 4. — Heft 46: **Alexander-Katz, B.**, Quarzglas u. Quarzgut. 56 SS. mit 43 Figg. Mark 3.

Satadini di Ascuto, Compendium Aromatariorum. (Arzneimittellehre des 15. Jahrhunderts.) Zum ersten Male ins Deutsche übertragen, eingeleitet und erklärt und mit dem lateinischen Text neu herausgegeben von **L. Zimmermann**. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 142 SS. Mark 8.

Scheminsky, F., Die Emanation der Mineralien; theoretisch-experimentelle Studie. Giessen 1919. gr. 8. 120 SS. mit 3 Tafeln (1 coloriert) u. Figuren. Mark 6,50.

Schmidt, E., Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. 6., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Bd. I: Anorganische Chemie. Braunschweig 1919. gr. 8. XXVIII u. 1387 SS. mit 1 farbigen Tafel u 204 Figuren. Mark 30.

Schwalbe, C. G., und **Sieber, R.**, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- u. Papierindustrie u. anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien. Berlin 1919. gr. 8. XI u. 252 SS. mit 23 Figuren. Mark 18.

Stiny, J., Technische Gesteinskunde. Wien 1919. 8. IX u. 335 SS. mit 27 Figuren. Pappband. Mark 5,50.

Tappeiner, H. v., Lehrbuch der Arzneimittellehre u. Arzneiverordnungslehre. 13., neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 499 SS. Mark 20.

Thorne, P. C. L., Chemistry from the Industrial Standpoint. London 1919. 8. XIV and 244 pg. cloth. (4 s. 6 d.)

Walker, J., Organic Chemistry for Students of Medecine. 2. edition. London 1919. XI and 332 pg. cloth. (10 s. 6 d.)

Wasicky, R., Anleitung für die pharmakognostischen Übungen. Wien 1919. kl. 8. IX u. 132 SS. Mark 6,30.

Wilfert, A., Die Kartoffel- und Getreidebrennerei. 2., neubearbeitete Auflage. Wien 1919. 8. 458 SS. mit 114 Figuren. Mark 8,10.

Die **Wissenschaft.** Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft und der Technik. Herausgegeben von **E. Wildemann**. Band 38. 3., vermehrte Auflage. Braunschweig 1919.

Bd. 38: **Laue, M. v.**, Die Relativitätstheorie. 3. Aufl. Bd. 1. 305 SS. mit 24 Figg. Mark 9.

Schluß der Redaktion: den 5. April 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 18. (Wiss. Teil.) 5. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

S. M. Jörgensen, *Die Entwicklungsgeschichte des chemischen Säurebegriffes bis 1830. Nachgelassenes Manuskript, herausgegeben von Ore Jörgensen und S. P. L. Sörensen.* Vf. berichtet ausführlich über die Kenntnis der wichtigsten Säuren seit den Zeiten der altindischen Kultur u. über die Aufstellung u. Entwicklung des Säurebegriffes bis auf GAY-LUSSAC und BERZELIUS. (Kong. Danske Vid. Selsk. Skrifter, nat. og mat. Afd. **8**. Reihe II. 1. 109 Seiten. 1916. Kopenhagen.) GÜNTHER.

Charles L. Parsons, *Chemische Nomenklatur und Rechtschreibung.* Anknüpfend an die Abhandlung von NEGRU (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 353; C. **1920**. II. 182) werden einige Bemerkungen über die chemische Nomenklatur und Rechtschreibung gemacht. (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 544. 29/10.—5/11. 1919.) DITZ.

J. S. Negru, *Chemische Nomenklatur und Rechtschreibung.* Erwiderung auf die Ausführungen von CH. L. PARSONS. (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 544; vorst. Ref.) (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 544—45. 29/10.—5/11. 1919.) DITZ.

Oliver Lodge, *Bemerkung über eine mögliche Struktur des Äthers.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **37**; C. **1919**. III. 405.) Der Äther sollte Unstetigkeiten von einer Größenordnung von 10^{-30} bis 10^{-33} cm enthalten und Energien von 10^{30} oder 10^{33} Erg per ccm. Die Gravitationsstörungen bilden neben den elektrischen und magnetischen nur einen unbedeutenden Teil. Bei einem experimentellen Nachweis des Äthers würde es sich darum handeln, elektrische und magnetische Kräfte voneinander zu trennen und Störungen im Äther dauernder zu machen als die uns zugänglichen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit vom Ort der Erzeugung fortpflanzen. (Philos. Magazine [6] **39**. 170—74. Februar.) BYK.

Ernst Dummer, *Diffusion organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln und Prüfung der Stokesschen Formel.* Vf. bestimmte nach der Methode von SCHUHMEISTER (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien II. **79**. 603) die *Diffusionskonstanten von Nitromethan in Nitrobenzol, Äthylbenzoat, Methylalkohol, von Äthylacetat in Methylalkohol, Benzotrichlorid, Nitrobenzol, Äthylbenzoat, von Nitrobenzol in Aceton, Äthylbenzoat, Äthylacetat, Methylalkohol, von Nitromethan in Methylalkohol, von Benzotrichlorid in Äthylbenzoat, Äthylacetat, von Aceton in Nitrobenzol, Methylalkohol, Äthylbenzoat, von Äthylbenzoat in Nitrobenzol, Methylalkohol, Benzotrichlorid, Aceton, Äthylacetat* bei Tempp. in der Nähe der Zimmertemp. Die Analyse der Lsgg. geschah durch Best. der Brechungsindices bei 20°, zu welchem Zwecke die *Brechungsindices* der oben genannten Lösungsmittel und der 10%ig. (teilweise auch 20%ig.) Lsgg. genau bestimmt wurden. Ferner wurden auch die *Viscosität von Aceton, Äthylacetat, Äthylbenzoat, Nitrobenzol, Benzotrichlorid, Methylalkohol* bei Tempp. in der Nähe der Zimmertemp. neu bestimmt.

Die aus dem Untersuchungsmaterial berechneten Molekülradien fallen verschieden groß aus, je nach dem Mol. Gew. der diffundierenden Substanz und dem Lösungsmittel. Gewisse Regelmäßigkeiten scheinen sich zwar zu ergeben: Der Radius einer Substanz mit bestimmtem Mol.-Gew. wächst scheinbar, je kleiner das Mol.-Gew. des Lösungsmittels ist (ausgenommen bei der Diffusion von Äthylbenzoat, bezw. Nitrobenzol in Methylalkohol). Nach der vorliegenden Unters. darf aber die Anwendung der Formel von STOKES und EINSTEIN auf molekulares Gebiet nur

mit sehr großer Vorsicht ausgeführt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 31—51. 11/12. [2/7.] 1919. Freiburg i. B., Physik. Inst. d. Univ.) Groschuff.

P. Boedke, *Versuch zur Erweiterung der Planckschen Theorie der verdünnten Lösungen.* Nach Planck (Lehrbuch der Thermodynamik, 3. Auflage, Leipzig 1911, § 252) ist die Auswertung der Reihenentwicklungen der thermodynamischen Funktionen ein gangbarer Weg, um zu einer rationellen thermodynamischen Theorie von Lsgg. beliebiger Konz. zu gelangen. Jahn hat (Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 257; C. **1902**. II. 623) in diesem Sinne die Glieder zweiter Ordnung in den Reihenentwicklungen berücksichtigt. Doch ergeben die Jahnschen Ansätze auch qualitativ keine Übereinstimmung mit der Erfahrung, sofern sie keine kritischen Lösungspunkte voraussehen lassen. Vf. verbessert die Theorie nunmehr nicht durch Berücksichtigung der Glieder der dritten Ordnung, was systematisch am nächsten liegen würde, sondern durch einen zweckmäßigen Wechsel in der unabhängigen Veränderlichen der thermodynamischen Funktionen. Es werden dann die Gleichgewichtsbedingungen für ein binäres Gemisch entwickelt u. zur Konstruktion eines Isothermensystems benutzt, das in der Tat einen kritischen Lösungspunkt zeigt. Durch Ableitung eines allgemeinen Satzes über die Sättigungsgleichung werden die Erscheinungen der Sättigung und der kritischen Löslichkeit in direkte Beziehung zu den Gasgesetzen gebracht. Die Theorie vermag die Sättigungserscheinungen in dem Zweiphasensystem Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol darzustellen. Die Ansätze des Vfs. sind molare, die von kinetischen Vorstellungen absehen. (Ann. der Physik [4] **61**. 334—52. 22/2. 1920. [26/7. 1919.] Neukölln.) Byk.

A. L. Feild, *Atomstruktur der Metalle in fester Lösung.* Die Ausführungen des Vfs. betreffen den spezifischen elektrischen Widerstand von *Legierungen* und allgemeine Betrachtungen über die Härte und die Elektronentheorie. Das Härten von reinen Metallen, sowie die Erhöhung der Härte von festen Lsgg. gegenüber jener der Komponenten wird auf die Ggw. von amorphem, festem Metall zurückgeführt, das durch die plötzliche Abkühlung einer gewissen Menge des fl. Metalls entsteht. Es wird die Notwendigkeit betont, genauere Daten über den elektrischen Widerstand des fl. Zustandes jener Metalle zu erlangen, welche imstande sind, feste Lsgg. zu bilden, sowie auch über den elektrischen Widerstand ihrer verschiedenen Legierungen. Besonders bei den Metallen Fe, Mn, Cr, V, Ti u. Si würden experimentelle Bestst. des spezifischen Widerstandes im fl. Zustande vons großer Wichtigkeit für die Metallurgie und Metallographie des Eisens und Stahl sein. (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 566—70. 29/10.—5/11. 1919.) Ditz.

Samuel Clement Bradford, *Adsorptionsschichtung in Gelen.* III. (II. vgl. Biochemical Journ. **11**. 14; C. **1917**. II. 211.) Nach eingehender Erörterung der bisherigen Diskussion über die Übersättigungstheorie und die Adsorptionstheorie der Schichtenbildung führt Vf. weitere Beobachtungen an, die zusammen mit den früheren die Adsorptionstheorie stützen. (Biochemical Journ. **14**. 29—41. 1 Tafel. Febr. 1920. [11/9. 1919].) Spiegel.

R. Gans, *Die Trägheitsmomente der Magnetonen.* In einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] **49**. 149) hat Vf. eine Formel für die spezifische Susceptibilität diamagnetischer Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temp. und der Feldstärke abgeleitet. Diese Beziehung vereinfacht sich auf Grund experimenteller Unterss. von **Isnardi**, welche zeigten, daß die Susceptibilität tatsächlich nicht vom Feld abhängig ist, woraus man nach der Theorie des Vfs. den Schluß ziehen kann, daß die drei Hauptträgheitsmomente der Magnetonen einander gleich sind. Dann läßt sich das Trägheitsmoment aus der Atomsusceptibilität berechnen. Diese Rechnung wird in absol. M. durchgeführt für Be, B, C (Diamant), Si, P, S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Sr, Zr, Ag, Cd, In, Sn (Grauzinn), Sb, Te, J, Cs, Au, Hg, Tl, Pb, Bi. Fast alle Trägheitsmomente sind von der gleichen Größenordnung (10^{-43} g · qcm).

Die Trägheitsmomente paramagnetischer Magnetonen sind wesentlich größer, so für Pt $67{,}7 \cdot 10^{-40}$ für wasserfreies Mangansulfat $12{,}4 \cdot 10^{-40}$. (Ann. der Physik [4] **61.** 396—97. 22/2. 1920. [1/3. 1917.] La Plata, Instituto de Fisica.) BYK.

Ingo W. D. Hackh, *Eine Tabelle der radioaktiven Elemente, die ihre Struktur zum Ausdruck bringt.* Das Umwandlungsschema wird so geschrieben, daß die α- und β-Umwandlungen klar voneinander geschieden werden und der Mehr- oder Mindergehalt der einzelnen Elemente an He-Teilchen, bezw. -Elektronen zum Ausdruck kommt. (Philos. Magazine [6] **39**. 155—57. Januar 1920. [26/7. 1919.] Berkeley, Californien.) BYK.

F. v. Hauer, *Bewegung und Ladung kleiner Teilchen im ionisierten elektrischen Feld.* Gelegentlich von Verss. über den Einfluß von α-Teilchen auf die Bewegung ultramikroskopischer, in einem luftgefüllten Kondensator schwebender Teilchen (Zigarettenrauch, Öltröpfchen) wurde beobachtet, daß diese Teilchen völlig andere Bewegungserscheinungen zeigen, wenn der Kondensatorraum mit α-Strahlung erfüllt ist, als ohne diese. Während ohne α-Strahlung die positiv und negativ geladenen Teilchen aneinander vorbeischwebend der negativen, bezw. positiven Kondensatorplatte zueilen, bildet sich im Falle starker Ionisierung des Raumes zwischen den Kondensatorplatten in der Mitte des Kondensators eine Grenzfläche aus, und alles, was oberhalb dieser Grenzfläche ist, wandert gegen die obere Kondensatorplatte, alles, was unterhalb ist, gegen die untere Platte. Die Geschwindigkeit eines einzelnen Teilchens bleibt längs seines Weges nicht konstant, sondern wird mit abnehmender Entfernung von der Platte, auf welche das Teilchen zueilt, stets größer. Als Ursache für dieses Verhalten sieht Vf. die durch das Anlegen des Feldes gestörte Ionenverteilung an, die einerseits durch Ausbildung einer entgegengesetzt geladenen Ionenschicht an jeder Elektrode die Feldstärke ändert, andererseits die in dieser Schicht befindlichen ultramikroskopischen Teilchen durch Ionenadsorption auf ladet. Man hat es mit einer wahren Ladung der Teilchen zu tun, was auch durch einen Vers. mit einem größeren Probekörper bestätigt wird. Die gleiche Erscheinung liegt dem PRZIBRAMschen (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **121**. II A. 221) Kondensator zur Demonstration der Reichweite der α-Strahlen zugrunde. Sie muß ferner die Ladung suspendierter Teilchen in Fll. beeinflussen und ist wohl die Ursache, daß manche Kolloide bei der Elektrolyse nach beiden Elektroden wandern; sie muß bei der Ladung sehr großer Ionen in Luft mitspielen und Potentialmessungen in ionisierten Feldern stören. (Ann. der Physik [4] **61**. 303 bis 312. 3/2. 1920. [9/9. 1919.] Freiburg im Uechtland.) BYK.

L. Silberstein, *Beitrag zur Quantentheorie der Spektralemission. Spektren von Atomsystemen mit einem komplexen Kern.* Bei den meisten bisherigen Unterss. wird der positive Kern als homogenpositive Kugel oder als Punktladung angesehen. Vf. untersucht nun gemäß der Quantentheorie das Spektrum eines beliebig gestalteten Kerns. Dahin gehört z. B. ein Kern, der aus zwei Punktladungen besteht oder irgend einer anderen axialsymmetrischen Verteilung von positiven Ladungen. Kurz wird auch die allgemeinste Form eines asphärischen Kerns betrachtet, der weder Symmetrieachse, noch Symmetrieebene besitzt. Es wird dabei im allgemeinen die Mannigfaltigkeit der sich aus der Struktur des Kerns ergebenden Feinstruktur von Linien oder Gruppen diskutiert, sowie der Charakter der auftretenden Spektralserien. Numerische Anwendungen der allgemein mathematisch gehaltenen Theorie werden auf später vertagt. (Philos. Magazine [6] **39**. 46—66. Januar 1920. [18/10. 1919.] London, Unters.-Lab. der Firma ADAM HILGER.) BYK.

Standard-Temperaturskala. Erörterung einzelner Angaben der Abhandlung von WAIDNER, MÜLLER u. FOOTE. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 2051; C. **1920**. I. 238) durch **Charles E. Guillaume** und durch **Leason H. Adams**. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 3144—46. Dez.) DITZ.

B. Anorganische Chemie.

Rudolf Mewes, *Die Bestimmung der Dampfdichte des Sauerstoffs nach Dewar und Kamerlingh-Onnes.* Die von DEWAR im Jahre 1902 und von KAMERLINGH-ONNES im Jahre 1911 bekannt gegebenen Verss. über die Dichte des O-Dampfes stimmen auffälligerweise für —182° sehr gut mit dem GAY-LUSSACschen Gesetz überein, obgleich dieses nachweisbar bei solch niedriger Temp nicht gilt. Aus besonderen Verss. des Vfs. ergibt sich nun, daß zwar die Ablesung der scheinbaren Raumänderung dem Gasgesetz entspricht, diese Ablesung aber, gleichgültig, ob für Druck- oder Raumgröße, nicht die wirkliche zu messende Größe ergibt; bei einer Berichtigung erhält man viel niedrigere Angaben. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **12**. 14. Febr. Berlin.) SPLITTGERBER.

Teófilo Isnardi, *Die Dampfspannung des festen Broms.* Die Messung wurde nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Die erhaltenen Werte liegen erheblich höher, als die der Literatur, soweit es sich um direkte Messungen handelt. Dagegen ist die Übereinstimmung mit den optisch ermittelten Werten bei der Extrapolation auf – 41,3° gut. Für den Tripelpunkt berechnet Vf. den Druck zu 46,4 mm Hg, die Sublimationswärme zu 60,7 cal. (Ann. der Physik [4] **61**. 264—72. 3/2. 1920. [23/9. 1919]. La Plata Instituto de Fisica.) BYK.

E. Böttcher und **F. Tuczek**, *Der Effekt des elektrischen Feldes auf Linien des Argons und des Sauerstoffs.* Nach einer Theorie von STARK hat man Abnahme des elektrischen Effektes mit zunehmender Valenzzahl zu erwarten. In diesem Zusammenhange ist es von Interesse, zu wissen, wie sich die Edelgase einerseits, und zweitens Elemente mit der Valenzzahl 2 verhalten. Die Unterss. wurden nach der Methode der ersten Kanalstrahlenschicht ausgeführt. Vff. geben die Wellenlänge der von ihnen untersuchten A-Linien an. Eine Zerlegung im elektrischen Felde konnte nicht aufgefunden werden, ebenfalls bleibt eine solche bei den O_2-Funkenlinien aus; bei den O_2-Bogenlinien treten einige Verschiebungen im elektrischen Felde auf. Einige neue Linien des O_2 wurden beobachtet, deren Eigenschaften namentlich bzgl. ihres Verhaltens im elektrischen Felde angegeben werden. (Ann. der Physik [4] **61**. 107—12. 8/1. 1920. [Juli 1919.] Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. C. Mc. C. Lewis, *Ein ungelöstes Problem bei Anwendung der Quantentheorie auf chemische Reaktionen.* Vf. versucht, auf Basis der Quantentheorie einen Ausdruck für die Geschwindigkeit monomolekularer Rkk. zu entwickeln. Die monomolekulare Rk. der Zers. von *Phosphin*gas ergibt theoretisch eine Geschwindigkeitskonstante von $6,9 \cdot 10^{-10}$, während der Vers. $10,2 \cdot 10^{-3}$ ergibt. Dies gilt für die kontinuierliche Auffassung des Absorptionsvorganges, während diejenige Form der Quantentheorie, welche die Absorption als diskontinuierlich auffaßt, einen noch größeren Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Werte zur Folge hat. Einigermaßen läßt sich für die erwähnte Rk. die richtige Größenordnung bei Konstanten mittels einer empirischen Quantenformel berechnen. (Philos. Magazine [6] **39**. 26—31. Januar. Liverpool Univ., MUSPRATT-Lab.) BYK.

Walter Stiles, *Das Eindringen von Elektrolyten in Gele.* I. *Das Eindringen von Natriumchlorid in Silbernitrat enthaltende Agar-Agargele.* Das Eindringen des NaCl wurde unter verschiedenen Bedingungen seiner Konz. in der Außenlsg., der Konz. des Gels und der Konz. von $AgNO_3$ im Gel mittels der Indicatormethode verfolgt. Es zeigte sich innerhalb weiter Grenzen Proportionalität zur Quadratwurzel der Zeit, so daß der Penetrationsfaktor $P : \sqrt{t}$ für jedes einzelne Gel und jede einzelne Konz. des eindringenden Salzes als konstant gelten kann. Das Eindringen erfolgt um so schneller, je höher die Konz. des Salzes ist, um so langsamer, je höher die Konz. an $AgNO_3$ im Gel ist, während die Konz. des Gels selbst

nur geringen Einfluß zu üben scheint. An Stelle der nur für eng begrenzte Fälle anwendbaren Formel von FÜRTH und BUBANOVIČ (Biochem. Ztschr. **90**. 265. **92**. 139; C. **1919**. I. 65. 412) wird die allgemeiner anwendbare $\frac{P}{t^{1/2}} = k \log c + k'$ aufgestellt, in der c die Anfangskonz. des eindringenden Salzes bedeutet, die Konstante k hauptsächlich von dessen Art, in geringem Grade wohl auch von dem Gehalte des Gels, und k' hauptsächlich von der Konz. des $AgNO_3$ abhängt. (Biochemical Journ. **14**. 58—72. Febr. 1920. [24/12. 1919.] London, Food Investigation Board, Dep. of Scientif. and Ind. Res.; Univ. College, Inst. of Physiol.) SPIEGEL.

Alfred C. Egerton, *Bemerkung zur Bestimmung chemischer Konstanten.* (Vgl. LINDEMANN, Philos. Magazine [6] **38**. 173; C. **1919**. III. 743.) Zur Prüfung der theoretischen Formel für die chemische Konstante werden die experimentellen Werte dieser Größe aus Dampfdruckmessungen von *Hg*, *Zn* u. *Cd* hergeleitet. Als Mittelwert der universellen Konstanten, die in der chemischen Konstante steckt, erhält Vf. experimentell —1,622, während sich quantentheoretisch —1,608 berechnet. Die Werte der Verdünnungswärme von Zn, Cd u. Hg werden für verschiedene Tempp. angegeben, wobei sich bei der $\frac{\beta v}{T} = 1{,}95$ entsprechenden Temp. ein Maximum ergibt. Aus der chemischen Konstante läßt sich die Konstante des STEFANschen Strahlungsgesetzes zu $5{,}27 \cdot 10^{-5}$ Erg·cm^{-2} Grad^{-4} berechnen. (Philos. Magazine [6] **39**. 1—20. 1/9. 1919. Oxford, CLARENDON-Lab.) BYK.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Karl Heil, *Läßt sich ein Einfluß der Krystallstruktur auf α-Strahlen nachweisen?* Ein Einfluß der Krystallstruktur auf die α-Strahlen kann sich in der Reichweite und in der Streuung äußern. Der erstere Einfluß wurde nach einer photographischen und einer elektrometrischen Methode untersucht. Die Messungen wurden an drei Glimmerplättchen von verschiedener Dicke ausgeführt. Die Resultate weisen auf einen Einfluß der Reichweite in dem Sinne hin, daß die α-Strahlen in Richtung der Elastizitätsachsen den geringsten Widerstand finden. Die Streuung wurde in der Weise untersucht, daß ein ausgeblendetes Bündel α Strahlen verschiedene Krystallplättchen senkrecht durchdrang, wobei die Streuungsbilder untersucht wurden, die auf einer Sidotblende oder einer photographischen Platte entstanden. Es geschah dies einerseits durch Zählen der Szintillationen auf der Sidotblende, andererseits durch Ausmessen des Schwärzungsfleckes auf der photographischen Platte. Brauchbare Beobachtungen konnten nur mit Glimmerblättchen erhalten werden, da nur diese genügend dünn gespalten werden konnten. Auch für die Streuung bestehen nach den Verss. mit großer Wahrscheinlichkeit Vorzugsrichtungen. Daß der Einfluß der Krystallstruktur nur sehr schwach ist, liegt wohl daran, daß die α-Teilchen bei ihrer verhältnismäßig großen M. und Geschwindigkeit zum Teil im Krystall Zerstörungen ausüben. Die Teilchen, die parallel mit einer Molekülschicht den Krystall durchsetzen, finden den geringsten Widerstand, und bei der Streuung haben die größte lebendige Kraft u. damit auch Reichweite nach Verlassen des Krystalles diejenigen Teilchen, deren Bahn nach der Ablenkung aus ihrer ursprünglichen Richtung parallel mit den Schichten der Krystallmoleküle läuft, da dann kein weiterer Energieverlust durch neue Zusammenstöße mehr stattfindet. (Ann. der Physik [4] **61**. 201—20. 15/1. 1920. [25/8. 1919.] Freiburg i. B., Physikal. Inst. d. Univ, u. Offenbach a. M.) BYK.

Helge Bohlin, *Eine neue Anordnung für röntgenkrystallographische Untersuchungen von Krystallpulver.* Das Verf. von DEBYE und SCHERRER (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**. 16; C. **1916**. II. 1105) gestattet röntgenkrystallographische Unterss. auch für sehr kleine Krystalle. Vf. gibt eine Methode an, die

sich an die genannte anschließt, aber eine höhere Meßgenauigkeit zu erreichen gestattet. Wenn bei dem Verf. von Debye und Scherrer nämlich die Strahlung nur bis zu einer gewissen Tiefe in die zerstreuende Substanz eindringt, müssen an den ausgemessenen Winkeln nicht unbedeutende Korrektionen vorgenommen werden. Von diesen ist die Anordnung des Vfs. frei. Das Krystallpulver wird dabei so gepreßt, daß eine Fläche zylindrischer Krümmung entsteht von demselben Radius wie die ebenfalls zylinderförmige Camera. Durch den Spalt tritt ein divergentes, monochromatisches Röntgenstrahlenbündel, trifft die zerstreuende Substanz, an der es abgelenkt wird, und zwar in demselben Sinne wie bei der Anordnung von Debye und Scherrer. Die Breite des Interferenzbildes ist von den Dimensionen des Spiegels abhängig, den die gekrümmte Fläche des Krystallpulvers darstellt. Größere Spaltbreite gibt auch eine größere Breite der Linie, jedoch ohne die ursprüngliche Lage der Linienkante zu beeinflussen. Obgleich die Breite der Interferenzlinie nicht auf die Meßgenauigkeit einwirkt, muß sie doch innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden, weil bei zu großer Breite die scharfe Kante einer Linie von dem diffusen Teil der folgenden verdeckt werden kann. Die Eindringungstiefe der Strahlung ist ohne Wrkg. auf die Lage der scharfen Kante der Linie. Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre mit Glühkathode u. Cu-Antikathode verwendet. Die Aufnahmen wurden mit Th, Ni und Mg gemacht. *Th.* Nach den Aufnahmen enthält der Elementarbereich 4 Atome. Er hat die kubische Struktur u. ist aus 4 ineinander gestellten kubischen Gittern von der Kantenlänge $5,11 \cdot 10^{-8}$ cm aufgebaut. *Ni.* Das Atomgitter des gewöhnlichen α Ni stellt sich als ein flächenzentriertes, kubisches mit der Kantenlänge $3,53 \cdot 10^{-8}$ cm heraus. *Mg.* Hier deutet schon die große Anzahl der Linien auf ein Gitter von niederer Symmetrie als in den beiden vorigen Fällen. Die Gestalt des Elementarbereichs entspricht hier zwei hexagonalen Raumgittern von gerade übereinander in dem Abstande $5,25 \cdot 10^{-8}$ cm gelagerten Atomschichten. Eine völlige Aufklärung der Strukturverhältnisse erfolgt im Falle des Mg nicht. (Ann. der Physik [4] **61**. 421—39. 3/3. 14/7. 1919. Danzig-Langfuhr, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

Cecil H. Desch, *Die Wirkung der Oberflächenspannung auf die krystallinische Form.* Die Unters. soll die Hypothese von Quincke prüfen, daß Metalle u. andere Substanzen vor der Erstarrung sich in zwei nicht mischbare Fll. scheiden, von welchen die eine in viel geringerer Menge entsteht. Diese Fll. haben eine zwischenflächige Oberflächenspannung, es entsteht ein Schaum, die in kleinerer Menge vorhandene Fl. bildet Zellwände, der zweite Bestandteil den Inhalt der Zellen. Innerhalb der Schaumzellen erfolgt dann Krystallisation, und in der festen M. sind die Zellwände durch die Umgrenzung der Krystallkörner dargestellt. Die Richtigkeit dieser Anschauung vorausgesetzt, würde die Form der Krystallkörner in einem festen Metall den Zellen eines Schaumes, wie sie beim Durchblasen von Luft durch eine Seifenlsg. entstehen, entsprechen, und in beiden Fällen würden die Grenzflächen von der Oberflächenspannung abhängig sein. Vf. beschreibt zunächst die theoretische Form der Schaumzellen auf Grund der Unterss. von Plateau und von Lord Kelvin und teilt hierauf die Ergebnisse eigener Verss. über Schaumzellen und vergleichsweise über die Krystallkörner in Metallen und Legierungen mit, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muß. Bei der B. von Krystallen wirken 2 Kräfte mit, die Kohäsionskraft oder Krystallisationskraft und die Oberflächenspannung. Das Verhältnis beider ist abhängig von der Natur der krystallinischen Substanz, der Temp. der Krystallisation, der Zus. der Mutterlauge und den absol. Dimensionen der M. der festen Substanz. Diese Verhältnisse werden an Beispielen näher erörtert. (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 773—76. 24/12.—31/12. 1919. Royal Tecnical College, Glasgow.) Ditz.

F. J. de Wilde, *Der Wisconsin-Zinkdistrikt.* Bemerkungen zu den Aus-

führungen von BOERICKE u. GARNETT (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 1213; C. **1920**. I. 7). (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 3017—19. Nov.) DITZ.

Charles Schuchert, *Erdöl liefernde Provinzen.* In Besprechung einer Abhandlung von WOODRUFF (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 907; C. **1919**. III. 632) behandelt Vf. kurz die Art der *Entstehung des Erdöls* und den Einfluß der geologischen und klimatischen Verhältnisse auf die B. und das V. von Erdöl. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1919**. 3058—70. Nov.). DITZ.

Phillips Thompson, *Der Makenzie River-District.* Es werden die geologischen Verhältnisse des im nordwestlichen Canada erschlossenen Distriktes und die aussichtsreichsten der dortigen VV. von Mineralien und *Erdöl* kurz beschrieben. (Engin. Mining Journ. **108**. 866—68. 6/12. 1919.) DITZ.

G. Checchia-Rispoli, *Über die eisenhaltigen Sande des apulischen Gestades südlich des garganischen Vorgebirges.* Die schwarzen Sande der apulischen Küste, die in manchen ausgedehnten Konzentrationen bis 75% Magnetit enthalten und die noch täglich neu abgelagert werden, sind Verwitterungsprodd. der Gesteine des Monte Vulture, die dem Ofanto durch zwei rechte Nebenflüsse zugeführt werden. Die leicht erkennbaren Mineralien des Sandes werden beschrieben. Das Fehlen, oder vielmehr die wegen der unvollkommenen Untersuchungsmethoden nicht erfolgte Feststellung der Mineralien der Sodalithgruppe und des Leucits können die Schlüsse über den Ursprung des Magnetits und der übrigen Mineralien nicht entkräften, umsomehr, als jene sehr veränderlich sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **27**. 69—74. [3/8. 1918]. Experiment. Instit. der staatl. Eisenbahn.) BISTER.

D. Organische Chemie.

G. Falckenberg, *Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers, Äthylalkohols, Methylalkohols und Acetons vom Druck.* Zur Erzeugung elektromagnetischer Wellen von 5 m Länge benutzte Vf. einen Sender, welcher gestattete, die Wellenlänge der Eigenschwingung in weiten Grenzen kontinuierlich zu ändern. Der für die Änderung der DE. direkt ermittelte Wert muß wegen des Umstandes korrigiert werden, daß die DE. des Paraffins mit zunehmendem Druck ebenfalls größer wird. Für W. ergab sich zwischen 7 und 200 Atmosphären bei 16,3° die prozentische Änderung der DE. für 1 Atmosphäre Druckdifferenz zu 0,004, für A. bei 20° im Druckintervall 15—200 Atmosphären zu 0,009, bei Methylalkohol bei 18° im gleichen Intervall zu 0,010, bei Aceton bei 20° im gleichen Intervall zu 0,016. Die Refraktionskonstanten wurden nach verschiedenen Formeln berechnet und für W., A. und Methylalkohol eine gute Übereinstimmung des Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{d}$ bei niedrigem und hohem Druck gefunden. Für Aceton läßt sich in dieser Beziehung wegen der nicht genügend genau bekannten Kompressibilität nichts Bestimmtes sagen. Die sehr großen, teilweise negativen Werte der WIENERschen Formzahl bestätigen die Vermutung, daß sich durch Drucksteigerung das Verhältnis der polymerisierten zu den nichtpolymerisierten Molekeln ändert. (Ann. der Physik [4] **61**. 145—66. 15/1. 1920. [12/8 1919.] Rostock, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Gomberg, *Über Äthylenchlorhydrin.* (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 424—26. Oktober [30/7.] 1919. — C. **1920**. I. 196.) STEINHORST.

James William Mc Bain und **James Kam**, *Der Einfluß von Salzen auf den Dampfdruck und Dissoziationsgrad der Essigsäure in Lösung. Eine experimentelle Widerlegung der Hypothese, daß neutrale Salze die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen steigern.* Es wird experimentell gezeigt, daß manche Salze den partiellen Dampfdruck der *Essigsäure* in wss. Lsg. sehr beträchtlich erhöhen. Im

Falle einer 2,3-n. NaCl-Lsg. beträgt die Erhöhung nicht weniger als 62%. Da der Partialdruck ein Maßstab für die Reaktionsfähigkeit der undissoziierten Säure in der Lsg. ist, muß man annehmen, daß die undissoziierte Säure in Ggw. solcher Salze ein erhöhtes chemisches Potential zeigt. Dies geht parallel mit den gültigen Angaben für den Einfluß solcher Salze auf die Best. des Wasserstoffions mit Hilfe der elektromotorischen Kraft. Dies ergibt, daß die Erhöhung auf beiden Seiten der chemischen Gleichung wirksam ist, u. daß dementsprechend die Dissoziationskonstante der Essigsäure unverändert bleibt. Diese Experimente widerlegen den einzigen Beweis (abgesehen von dem zweideutigen Verhalten gewisser ungenügend untersuchter Kolloide) für die Annahme, daß Salze die Stärke schwacher Säuren vergrößern. Während eine Anzahl von Salzen den Partialdruck der Essigsäure proportional der Konz. steigern, zeigt Natriumsulfat ein komplizierteres Verhalten, wogegen Natriumacetat nur sehr geringe Wrkg. ausübt. Alle Daten über die elektromotorische Kraft schwacher Säuren bei Ggw. anderer Salze als Natriumacetat müssen daher entsprechend den Ergebnissen dieser Arbeit korrigiert werden. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1332—46. Dezember [17/9.] 1919. Bristol, Univ., Chem. Department.) POSNER.

Albert Cherbury David Rivett und **Edmund Arthur O'Connor**, *Einige ternäre Systeme von Alkalioxalaten und Wasser.* Die Existenz eines Doppelsalzes von *Kaliumoxalat* u. *Ammoniumoxalat* wird von manchen Autoren behauptet, von anderen bestritten. Die Vff. haben bei 25 u. 50° Isothermen erhalten, die beweisen, daß bei diesen Tempp. gemischte Krystalle der Monohydrate gebildet werden. Wasserfreies *Natriumoxalat* existiert bei 25 u. 50° im Gleichgewicht mit dem Monohydrat des Ammoniumoxalats und einer gewöhnlichen gesättigten Lsg. Weder Doppelsalze, noch gemischte Krystalle bilden sich. Dasselbe gilt für wasserfreies Natriumoxalat u. das Monohydrat des Kaliumoxalats bei 25°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1346—54. Dez. [1/11.] 1919. Melbourne, Univ.) POSNER.

Frederick George Donnan und **William Edward Garner**, *Gleichgewichte durch eine Kupferferrocyanid- und eine Amylalkoholmembran.* Die Vff. haben die Gleichgewichtskonzentrationen von Lsgg. von Natrium- und Kaliumferrocyanid, sowie von Natrium- und Calciumferrocyanid durch eine Kupferferrocyanidmembran bestimmt und die Ergebnisse in allgemeiner Übereinstimmung mit der Theorie von DONNAN (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 572; C. **1911**. II. 743) gefunden. Es wurden folgende Zellen untersucht:

(a) I. Kaliumferrocyanid — Natriumferrocyanid II.
(b) I. Natriumferrocyanid — Calciumferrocyanid II.
(c) I. Natriumferrocyanid — Ammoniumferrocyanid II.

Die Lsgg. in (a), (b) u. (c) waren etwa 0,025-n. Auch eine fl. Membran wurde untersucht, u. zwar wurde Amylalkohol als das passendste Lösungsmittel gewählt; die angewandten Elektrolyten waren Kalium- und Lithiumchlorid.

(d) I. $\left.\begin{matrix}\text{Lithiumchlorid}\\ \text{Kaliumchlorid}\end{matrix}\right\}$ Amylalkohol $\Big\{$ Lithiumchlorid II.

Lithiumchlorid veranlaßt die B. von Doppelmolekülen in Amylalkohol, und für den Verteilungskoeffizienten bis zu 5-n. wurde eine Konstante gefunden. Soweit diese vorläufigen Verss. reichen, stimmen die Gleichgewichtskonzentrationen von Lithium- u. Chlorionen u. undissoziiertem Anteil des Elektrolyten mit der Theorie von DONNAN überein. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1313—28. Dez. [22/9.] 1919. University College, Gower Street.) POSNER.

Tudor Williams Price, *Die Zersetzung des Harnstoffs bei Gegenwart von Salpetersäure.* Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Rk. zwischen *Harnstoff* und Salpetersäure in verd. Lsg. zweifellos monomolekular ist. Die Prodd. sind lediglich CO_2 und Ammoniumnitrat. Die Rk. ist also analog der Zers. des Harn-

stoffs durch Salzsäure oder Schwefelsäure u. nicht auf primäre B. von salpetriger Säure aus der Salpetersäure und Zers. des Harnstoffs durch erstere zurückzuführen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von FAWSITT (Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 601; C. **1902**. II. 935) zeigt, daß bei allen Verdünnungen die Reaktionsgeschwindigkeit mit Salpetersäure größer ist als mit Salzsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Anwachsen der Salpetersäurekonzentration regelmäßig ab, ohne daß, wie bei der Salzsäure, ein Maximum bemerkbar war. Ebenso wie bei der Salzsäure muß man annehmen, daß nur freier Harnstoff reagiert. Dadurch erklärt sich die Verminderung der Geschwindigkeit mit zunehmender Säurekonzentration, indem der als Nitrat „fixierte“ Harnstoff an der ersten Phase folgender Rk. nicht teilnimmt:

$$\text{I. } HN:C{<}{}^{NH_3}_{O} + HNO_3 = NH_4NO_3 + (HNCO \rightleftharpoons HOCN)$$

$$\text{II. } (HNCO \rightleftharpoons HOCN) + H_2O + HNO_3 = NH_4NO_3 + CO_2.$$

Es ergab sich, daß Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumchlorid u. Kaliumchlorid deutlich beschleunigend auf die Zers. des Harnstoffs bei $^1/_2$-n. Konzentration wirken. Nach der Dissoziationstheorie für die Zers. von Harnstoff findet unter der Einw. der Hitze zuerst B. von NH_3 und Cyansäure statt; dann folgt bei Ggw. von Säuren Bindung des NH_3 und Hydrolyse der Cyansäure zu Ammoniumsalz u. CO_2. Der Zusatz von Ammoniumsalz oder von einem Salz, das mit dem Ammoniumsalz ein Ion gemeinsam hat, sollte daher verzögernd wirken. Da dies bei Ggw. von HNO_3 nicht der Fall ist, scheint es, daß die Dissoziationstheorie für die Zers. des Harnstoffs bei Ggw. von Salpetersäure nicht anwendbar ist. Den großen Einfluß der Temp. auf die Geschwindigkeit zeigt folgende Zusammenstellung für die Rk. zwischen $^1/_2$-n. Harnstofflsg. ($^1/_4$ Mol. im l) und $^1/_2$-n. HNO_3:

100°:	$K \cdot 10^5 = 102{,}0$	80°:	$K \cdot 10^5 = 9{,}3$
89°:	„ $= 23{,}0$	70°:	„ $= 2{,}4$

Unter 80° ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffs klein u. kann bei 30—40° vernachlässigt werden, so daß unter 40° Harnstoff zur Entfernung von salpetriger Säure aus Salpetersäure ohne Verlust an letzterer benutzt werden kann. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1354—60. Dezember [6/11.] 1919. Ardeer. The Research Lab.) POSNER.

Wilbert J. Huff, *Hygroskopizität von Trinitrotoluol.* Gemäß den vom Vf. durchgeführten Verss. ist entgegen anderen Angaben das Trinitrotoluol praktisch nicht hygroskopisch. (Chem. Metallurg. Engineering **21**. 570—71. 29/10.—5/11. 1919.) DITZ.

J. Alfthan, *Über das p-Cymylen-2,6-diamin, sowie die Bildung von 2,4-Dinitrotoluol beim Nitrieren von p-Cymol.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit von O. ASCHAN (vgl. Finska Kemistsamfundets Meddelanden vom 25/7. 1918; C. **1919**. I. 227) wird die Nitrierung des p-Cymols näher untersucht, jedoch gelang es nicht, den Mechanismus der B. des *2,4-Dinitrotoluols* aufzuklären. Bei der Reduktion des rohen *2,6-Dinitrocymols* wurde neben 2,6-Cymylendiamin als Nebenprodukt *2,4-Toluylendiamin* erhalten; beide Verbb. werden durch Dest. im Vakuum getrennt; wobei *2,4-Toluylendiamin*, F. 98—99°, bei 15 mm Druck unterhalb 168°, das *2,6-Cymylendiamin* hauptsächlich oberhalb 168° übergeht. Das Nitrierverf. wird eingehend beschrieben; die Reduktion wird mit Zinn u. Zink und HCl ausgeführt. — *p-Cymylen-2,6-diamin*, $C_{10}H_{16}N_2$, Blätter vom F. 95—96°, $Kp._{768}$ 300—300,5°, $Kp._{10}$ 158—162°; weißer Körper, der sich an der Luft bräunt; ll. in CH_3OH, A., Ä. und Bzl., wl. in k. W., ll. in h. W. — *Zinkchloriddoppelsalz*, $C_{10}H_{12}(NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$, entsteht beim Reduzieren von 2,6-Dinitrocymol mit Zinkwolle und HCl, rötliche Nadeln vom F. über 245° unter Zers. — *Salzsaures Salz*, $C_{10}H_{12}(NH_2 \cdot HCl)_2$,

weiße Krystalle, die nachher hellrot werden und sich bei 180—200° zers.; sll. in W. und A. — *Sulfat*, weiß, nadelförmig, zers. sich bei 250°, ll. in A. und W. — *Nitrat*, wl. in k. W. und A., lange Blätter, Zers. bei 170°. — *Oxalat*, weiße, stabförmige Krystalle, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Rhodanat*, weiß, nadelförmig F. 137°; l. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. — *Diacetylverb.*, $C_{10}H_{12}(NH \cdot C_2H_3O)_2$ Nadeln vom F. 254°, wl. in h. CH_3OH, A. u. in Ä., unl. in W. — *3-Nitro-[diacetyl-p-cymylendiamin]*, $C_{14}H_{19}O_4N_3$, erhalten durch Nitrierung der Diacetylverb., nadelförmige Krystalle vom F. 280—282°, wl. in A., Ä. und Bzl., unl. in NaOH, NH_3 und Sodalsg.; durch Verseifung entsteht daraus *3-Nitro-p-cymylen-2,6-diamin*, $C_{10}H_{15}O_2N_3$, gelbe Nadeln vom F. 187°; ll. in A., Ä., Bzl. und h. W. — *Dibenzoylderivat des Cymylendiamins*, $C_{24}H_{24}O_2N_2$, weiße, nadelförmige Krystalle vom F. 246 bis 247° aus CH_3OH; ll. in CH_3OH, A., wl. in Ä. u. Bzl., unl. in W. — *2,6-Bis-[methylenamino]-1-methyl-4-isopropylbenzol*, $C_{12}H_{16}N_2$, aus Diamin in A. und 40%ig. Formaldehydlsg., gelblicher Körper vom F. 170—180°; ll. in h. Bzl., wl. in A. und Ä., unl. in W. — *2,6-Diureido-1-methyl-4-isopropylbenzol*, $C_{12}H_{18}O_2N_4$, durch Behandlung von Diaminchlorhydrat u. Kaliumcyanat in wss. Lsg., weiße, nadelförmige Krystalle vom F. 270—280° unter Zers.; unl. in W., swl. in A., Ä. und Bzl., sl. in starker HCl. — *2,6-Bis-[thioureido]-1-methyl-4-isopropylbenzol*, $C_{12}H_{18}N_4S_2$, aus Diaminhydrochlorid und Kaliumsulfocyanat, F. 165—175° unter Zers., unl. in W., Bzl. und Ä.; ll. in CH_3OH und starker HCl. — *2-Methyl-5-isopropyl-[1,3-phenylenthioharnstoff]*, $C_{11}H_{14}N_2S$, durch Erhitzen von Diamin, CS_2, A. und festem KOH, F. 157—158°, unl. in W., Ä., Bzl. u. A. — *m-Aminocymyloxamidsäure*, $C_{12}H_{16}N_2O_3$, aus Diamid in A. und wasserfreier Oxalsäure, F. 217—218° unter Zers., swl. in h. W., A., Ä. und Bzl. — *Oxyazofarbstoff* mit β-naphthol-3,6-disulfosaurem Natrium, $C_{30}H_{22}O_{14}N_4S_4Na_4$, dunkelroter Farbstoff, der in W. l. und in A. unl. ist. — *Chrysoidinfarbstoff*, aus o-Tolyldiazoniumchlorid und p-Cymylen-2,6-diamin, $C_{17}H_{22}N_4$, kubische, rötlichgelbe Krystalle vom F. 114—115°, ll. in A., Ä. u. Bzl. — *Eurhodinfarbstoff*, aus p-Nitrosodimethylanilin u. p-Cymylen-2,6-diamin, $C_{18}H_{22}N_4$, bräunlichgelbes Pulver vom F. 177—178°, das in A. ll., in Ä. und Bzl. wl. und in W. unl. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 78—98. 17/1. 1920. [10/10. 1919.] Chem. Lab. d. Univ. Helsingfors.) PFLÜCKE.

Otto Diels und **Erich Borgwardt**, *Über die Darstellung der Tri- und Tetracarbonsäureester des Hydrazins und des asymm. Hydrazindicarbonsäureesters.* Verss., den *asymm. Hydrazindicarbonsäureester* (III.) durch Einführung der Nitrogruppe im Iminodicarbonsäureester über das Dicarboxäthylnitramid durch Reduktion zu gewinnen, gelangen nicht. Das auf anderem Wege durch Umsetzung von Nitrourethankalium mit Chlorkohlensäureester in Toluollsg. erhaltene Dicarbonäthylnitramid ließ sich ebenfalls nicht zum asymm. Hydrazindicarbonsäureester reduzieren. Folgender Weg führte nun glatt zum Ziele: Das Kaliumsalz des Benzalhydrazinmonocarbonsäureesters geht in sd. Toluol leicht in den entsprechenden Dicarbonsäureester über, der letztere liefert dann mit Phenylhydrazin neben Benzaldehydphenylhydrazon *asymm. Dicarboxäthylhydrazin* (III.). Durch Behandlung mit Chlorkohlensäureester in äth. Lsg. läßt diese Substanz sich in *Hydrazintricarbonsäureester* (I.) überführen, und dessen Kaliumsalz kann mit demselben Agens in Toluollsg. zum *Hydrazintetracarbonsäureester* (II.) umgesetzt werden.

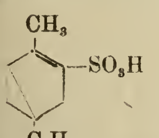
I. $RO_2C \cdot NH \cdot N(CO_2R)_2$ II. $(RO_2C)_2N \cdot N(CO_2R)_2$ III. $NH_2 \cdot N(CO_2R)_2$

Wird Hydrazintricarbonsäureester mit verd. Alkalien behandelt, so entsteht Spaltung unter B. von *Hydrazodicarbonsäureester* und kohlensaurem Salz; mit Aminen behandelt, entsteht neben Hydrazodicarbonsäureester das entsprechende *Urethan*, z. B. in dem durchgeführten Vers. mit Dipropylamin entstand Dipropylurethan. — *Dicarboxäthylnitramid*, $O_2N \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 = C_6H_{10}O_6N_2$, aus Nitrourethankalium wie oben beschrieben; gelbgrün gefärbtes Öl vom Kp.$_{14}$ 115—117°;

die Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. oder mit Aluminiumamalgam liefert *Iminodicarbonsäureester*; die Reduktion mit Zinnchlorid in äth.-salzsaurer Lösung ergab Hydroxylamin und Iminodicarbonsäureester. — *Benzalhydrazindicarbonsäurediäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(CO_2C_2H_5)_2$, durch Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf das K-Salz des Benzolhydrazinmonocarbonsäureesters; schwach gelbe Krystallprismen vom F. 38—39°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *asymm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester*, $C_6H_{12}O_4N_2$, eigentümlich silberglänzende Krystallprismen vom F. 29—30°; Dest. unter Atmosphärendruck nur unter Zers.; es entsteht dabei *Hydrazodicarbonsäureester*; das *salzsaure Salz*, $C_6H_{13}O_4N_2Cl$, aus Chlf. umkrystallisiert, schmilzt bei 83,5°; beim Trocknen im Vakuum bei 35° verwittert es und schmilzt dann bei 107—108°. — *o-Nitrobenzalhydrazindicarbonsäurediäthylester*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH : N \cdot N(COOC_2H_5)_2$, aus asymm. Hydrazindicarbonsäureester und o-Nitrobenzaldehyd in A., schwach gelb gefärbte Krystalle vom F. bei 26—27°; ll. in Ä., A., Aceton, Chlf. und Acetonitril; wl. in PAe. — *Hydrazintetracarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{20}O_8N_2$ (Formel II.), farbloses, lichtbrechendes, zähflüssiges Öl vom $Kp._{0,65}$ bei 145—146°. — *Hydrazintricarbonsäuretriäthylester*, $C_9H_{16}O_6N_2$ (Formel I.), Darst. entweder wie oben beschrieben oder durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf die Na-Verbb. vom Hydrazinmonocarbonsäureäthylester neben Hydrazodicarbonsäureester, wasserklare, ölige, stark lichtbrechende Fl. vom $Kp._9$ 184—186° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 150—58. 14/2. [22/2.] Chem. Inst. Univ. Kiel.) PFLÜCKE.

Otto Wallach, *Über Pulegonsulfosäure, das Verhalten von Sabinol und Sabinen gegen schweflige Säure und über Thujon.* 30. Mitt. (Mitbearbeitet von **G. Reggelin** u. **F. Riesener.**) *Pulegonsulfosäure* wird erhalten durch Sättigen einer Lsg. von 1 Teil Pulegon in ca. 3 Teilen absol. A. mit SO_2-Gas und mehrtägigem Stehenlassen in lose geschlossenem Gefäß bei 20°. Beim Verdunsten resultiert sie als fast farbloser Sirup. Sie bildet gut ausgebildete Salze. Die Salze von Mg, Zn und Pb krystallisieren in schön ausgebildeten, in W. sll., in A. weniger ll. Prismen; ebenso das weniger l. *Bariumsalz.* Das Ca-Salz bildet Blättchen. *Ammoniumsalz* u. *Piperidinsalz* sind auch krystallinisch. — Es ist anzunehmen, daß H_2SO_3 an die semicyclische B. angelagert ist. Alle Salze enthalten W. in recht fester Bindung. Die von **Heubner** untersuchten Salze sind, sofern sie ungiftige Metalle enthalten, physiologisch unwirksam.

Gereinigtes *Sabinol* ergibt durch Sättigen einer absol. alkoh. Lsg. (1 : 3) bei 0° mit SO_2 die *Sulfosäure.* Nebenbei entstehen geringe Mengen eines amorphen unl. Körpers, F. 213—215°, der esterartiger Natur ist, sowie ein neutraler Körper, der nach Lösen der Sulfosäure in Ammoniak mittels Ätherextraktion isoliert wird, in A. u. Ä. wl., F. 147—148°, wollige Nadeln aus h. A. oder Aceton. Gegen $KMnO_4$ u. Br verhält sich die Säure ungesättigt. — *Sabinolsulfosäure*, $C_{10}H_{15}SO_3H$, durch Einleiten von HCl in die ammoniakalische Lsg. unter Eiskühlung gereinigt. Aus verd. Methylalkohol, F. 98—99°, ll. in A., wl. in k. W., an Luft Verfärbung, später Zerfließen. — *Ammoniumsalz*, schneeweiße Krystalle; *Calciumsalz*, klein, krystallinisch, in W. ll. Die Konstitution der Sulfosäure konnte noch nicht einwandsfrei festgestellt werden, für die nebenstehende Konstitutionsformel spricht, daß bei der Einw. von KOH (1 : 1) auf die Sulfosäure ein Alkohol entsteht, der nach der Reduktion und Oxydation



Thujon vom Kp. 199—200° erhalten ist. Eine Säure dieser Konstitution müßte bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ α-Thujaketosäure liefern, was bisher nicht beobachtet werden konnte.

Sabinol gibt bei der Reduktion mit H_2 in Ggw. von Chlorpalladium neben einem KW-stoff vom Kp. 161—163°, $D.^{21}$ 0,795, $n_D = 1,4375$, in der Hauptsache

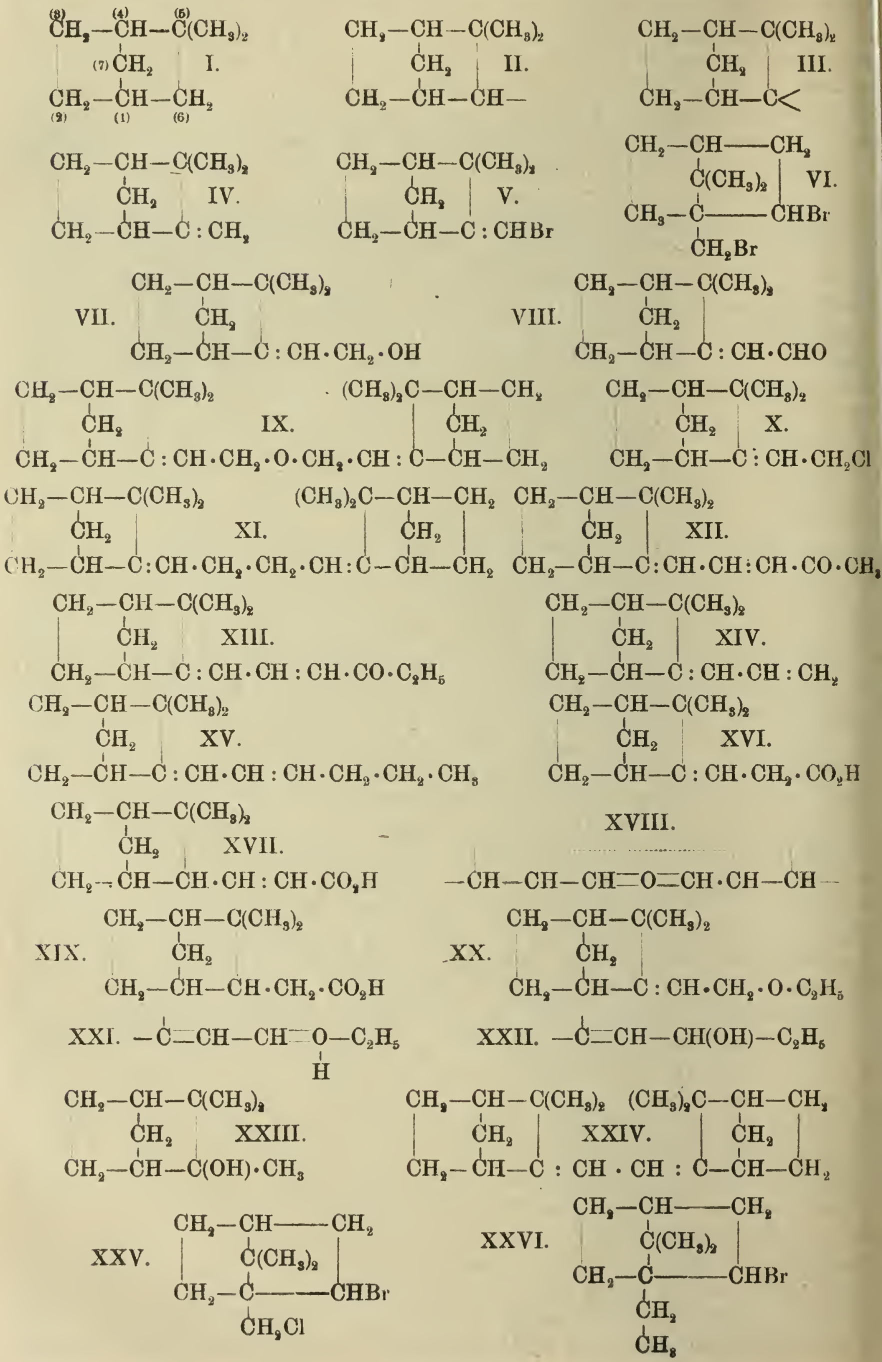
einen *linksdrehenden Alkohol*, der bei der Oxydation *Linksthujon* liefert. Er hat Kp. 206—208°, D.[20] 0,9090, n_D = 1,4576, M = 46,19. Durch Oxydation in Eg. mit der berechneten Menge Cr_2O_3 wird ein *Linksthujon* vom Kp. 203—205°, D.[20] 0,907, n_D = 1,4507, $[\alpha]_D$ = —30,62, α^{18} = —4°, in 16,1% Methylalkohol erhalten. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ resultiert α-Thujaketosäure. Da die Linksdrehung außerordentlich hoch, ist es möglich, daß ein drittes Isomeres des Thujons vorliegt. — Thujonhaltige Öle weisen nach längerem Stehen stets starken Säuregehalt auf, der in der Hauptmenge aus *α-Thujaketosäure* besteht. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 321—36. 18/7. 1919. Göttingen, Univ.-Lab.) Steinhorst.

G. **Langlois**, *Untersuchung über die Umlagerungen in der Camphenreihe.* Nach einer ausführlichen Darstellung der bisher über die Chemie des Camphens bekannten Tatsachen werden die allgemeinen Eigenschaften einiger zum Teil bisher unbekannter Derivate des Camphens erörtert. Zur einheitlichen Benennung der zahlreichen Abkömmlinge schlägt Vf. vor, das vom Camphenilan (I.) sich ableitende Radikal II. als *Camphenilen*, das Radikal III. als *Campheniliden* zu bezeichnen, wodurch sich für Camphen (IV.) selbst die Bezeichnung *Campheniliden-6-methan* ergibt. Für die Umlagerungsprodd. wird die Bezifferung und Terminologie von Bredt beibehalten. Entgegen der Annahme von Semmler (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3425. **35**. 1021; C. **1901**. I. 181. **1902**. I. 932) erfolgen Substitutionen in der Methenylgruppe des Camphens, wie Lipp (Liebigs Ann. **402**. 343; C. **1914**. I. 879) für Nitrocamphen zeigte und im folgenden für Chlorcamphen, Bromcamphen und Methylolcamphen nachgewiesen wird. Bromcamphen (V.) wurde aus Camphendibromid (VI.) durch Erhitzen mit Dimethylanilin, Chlorcamphen durch teilweise Chlorierung von Camphen erhalten. Methylolcamphen (VII.) entsteht durch Erhitzen von Camphen mit Trioxymethylen und Eg., vielleicht unter intermediärer B. von Methylenglykolmonoacetat (Methylenglykoldiacetat ist auf Camphen, auch in Ggw. von Essigsäure, ohne Wrkg.). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es Camphenilidenacetaldehyd (VIII.) und Camphencarbonsäure, die auch aus der Magnesiumverb. des Bromcamphens durch Einw. von CO_2 erhalten wurde. Durch fortgesetztes Erhitzen des Alkohols mit alkoh. KOH entsteht Bis-β,β'-[campheniliden-(6)]-diäthyläther (IX.). Das durch Einw. von HCl oder PCl_5 auf den A. gewonnene Chlormethylcamphen (X.) wird durch Zn + HCl zu Methylcamphen reduziert u. liefert bei der Behandlung mit Na oder Mg Dicamphenilidenbutan (XI.). Camphenilidenacetaldehyd, der sich durch Zn + HCl ebenfalls in Methylcamphen überführen läßt, kondensiert sich in Ggw. von C_2H_5Na mit Aceton zu Camphenilidenpentenon (XII.); das analog erhaltene Camphenilidenhexenon (XIII.) ist das erste synthetisch dargestellte bicyclische Keton der Sesquiterpenreihe. Die aus Camphenilidenacetaldehyd mit Methylmagnesiumjodid und Homologen entstehenden Alkohole sind sehr unbeständig und gehen unter Wasserabspaltung in Campheniliden-6-propen (XIV.) usw. über; das so erhaltene Campheniliden-6-hexen (XV.) ist das erste synthetische doppelt ungesättigte bicyclische Sesquiterpen der Camphenreihe.

Die untersuchten, in der Methylengruppe substituierten Camphenderivate zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine viel geringere Neigung zur Umlagerung zeigen, als Camphen. So sind Chlorcamphen, Bromcamphen und Methylcamphen gegen Chromsäuregemisch und in der Kälte gegen HCl-Gas völlig unempfindlich; das sogenannte Camphendichlorid (Semmler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1021; C. **1902**. I. 932) ist daher aus der Literatur zu streichen. Auffallenderweise wird jedoch HBr in allen drei Fällen unter Umlagerung zu Derivaten vom Camphertypus addiert, was vielleicht mit dem hohen Molekulargewicht von HBr zusammenhängt. Kompliziertere Substitutionsprodd., wie Chlormethylcamphen (X.), sind wieder

oxydabel, liefern aber lediglich die n. Oxydationsprodd., nämlich Camphenilidenacetaldehyd und Camphencarbonsäure; durch HCl-Gas und HBr-Gas wird Chlormethylcamphen nicht verändert. Mit steigendem Gewicht des Substituenten tendiert somit die Neigung zur Umlagerung gegen Null. Eine ähnliche Stabilisierung gegen umlagernde Einflüsse wurde von WALLACH u. WIENHAUS (LIEBIGS Ann. **353**. 209; C. **1907**. I. 1746) beim Methylisoborneol im Vergleich mit Borneol konstatiert: statt des zu erwartenden l-Methylcamphens wurde Homocamphen vom Camphertypus erhalten. Die doppelt ungesättigten KW-stoffe, die sich vom Camphenilidenacetaldehyd ableiten, liefern bei der Oxydation mit Chromsäure sämtlich ein Gemisch von Camphenilidenacetaldehyd und Camphencarbonsäure, während die semicyclische Doppelbindung unverändert bleibt. Camphenilidenpentenon und -hexenon, die ein System von drei konjugierten Doppelbindungen aufweisen, werden von Chromsäure überhaupt nicht angegriffen. Mit $KMnO_4$ geben fast alle untersuchten Verbb. unter Sprengung der semicyclischen Doppelbindung Camphenilon. Verss., Camphencarbonsäure in die entsprechende Dioxyverb. durch $KMnO_4$ überzuführen, scheiterten. Die homologe Säure mit 12 C-Atomen, die bei der Einw. von $KMnO_4$ neben wenig Camphenilon hydroxylierte Säuren zu liefern scheint, ist vermutlich ein Gemisch der n. Camphenilidenpropansäure (XVI.) mit viel einer isomeren, sich vom Isocamphan herleitenden Säure (XVII.). Dagegen waren Verbb. mit zwei Camphenringen, wie Dicamphenilidenbutan (XI.) und Biscamphenilidendiäthyläther (IX.) gegen $KMnO_4$ selbst auf dem Wasserbade beständig, was für die letztere Verb. zur Annahme einer Oxoniumstruktur (XVIII.) führen könnte. Jedoch kann auch hier durch stufenweisen Abbau, zunächst mit Chromsäuregemisch zu Camphenilidenacetaldehyd u. Camphencarbonsäure, Camphenilon gewonnen werden. Methylolcamphen wird durch $KMnO_4$ in sodaalkal. Lsg. zu Camphenilon, Oxycamphenilansäure und Oxalsäure, in ätzalkal. Lsg. zu Camphenilon und *Camphencamphersäure* oxydiert. Wie hier, verdankt auch die bei der Oxydation des *Camphens* mit $KMnO_4$ entstehende Camphencamphersäure ihren Ursprung einer umlagernden Wrkg. des Alkalis auf das Camphen, denn eine unter den Bedingungen von ASCHAN (LIEBIGS Ann. **375**. 336; C. **1910**. II. 1535), aber in Ggw. von Soda und einer dem entstehenden K_2O äquivalenten Menge $MgSO_4$ ausgeführte Oxydation lieferte neben Spuren Fettsäuren und einer mit Chromsäuregemisch oxydierbaren, mit Dampf nicht flüchtigen Säure nur Oxycamphenilansäure. Bei der Reduktion mit Na und Amylalkohol liefert Camphencarbonsäure gegen $KMnO_4$ beständige Isocamphancarbonsäure (XI.), während das Chlorid X. mit Na u. A. lediglich in Camphenilidenäthoxyäthan (XX.) übergeht, dessen Konst. durch Darst. aus dem Chlorid und Natriumäthylat sichergestellt wurde, u. das durch Chromsäuregemisch in Camphencarbonsäure übergeführt wird. Außer bei Bromcamphen u. Chlorcamphen wurden krystallisierte Halogenadditionsprodd. nicht erhalten. Camphencarbonsäure nimmt unter Entwicklung von HBr Brom auf, durch Einw. von Alkali auf das Reaktionsprod. erhält man Bromcamphen; die Rk. des Na-Salzes mit Brom und W. scheint nach der Gleichung $C_{10}H_{15}\cdot CO_2Na + Br_2 = NaBr + CO_2 + C_{10}H_{15}Br$ zu verlaufen. Die Stabilität der semicyclischen Doppelbindung in den ungesättigten KW-stoffen, die aus Camphenilidenacetaldehyd dargestellt wurden, geht auch aus ihrem Verhalten bei der spontanen Oxydation hervor, wobei neben Camphenilidenacetaldehyd bezw. Camphencarbonsäure die entsprechenden aliphatischen Aldehyde erhalten werden. Für das Camphenilidenäthoxyäthan (XX.), das sich ebenfalls spontan zu Camphenilidenacetaldehyd und Essigsäure oxydiert, nimmt Vf. die Oxoniumformel XXI. oder vorangegangene Enolisierung zu XXII. an. Unter den beschriebenen Verbb. finden sich mehrere, die mit Bestandteilen des Sandelholzöles oder Abbauprodd. der Santalole isomer sind. Schließlich macht Vf. noch darauf aufmerksam, daß es ihm nicht gelungen ist, Camphenilon nach CLEMMENSEN

zu Camphenilan zu reduzieren. Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid au Camphenilon entsteht in n. Rk. Methylcamphenilol (XXIII.), während mit Äthyl



magnesiumbromid unter Entw. von Äthylen Camphenilol entsteht (vgl. die analoge von KONOWALOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 447; C. **1906**. II. 312, bei Fenchon beobachtete Rk.).

Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial zur Darst. der beschriebenen Verbb. diente ein Camphen mit folgenden Konstanten: F. 42°; Kp. 158—160°; $\alpha_D = +58{,}2°$. — *ω-Bromcamphen* (*Campheniliden-6-brommethan*) (V.). Durch Erhitzen von *Camphendibromid* (VI.) mit Dimethylanilin auf 180°. Kp. 225—226°, Kp.$_{15}$ 115—120°; D.^{15} 1,265; $\alpha_D = +68{,}85°$. Liefert bei wiederholtem Sättigen der gekühlten PAe.-Lsg. mit nitrosen Gasen und nachfolgendem Kochen des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH oder bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei 50—60° Camphenilon. Mit Magnesium in Ä. in Ggw. von C_2H_5Br entstehen eine Mg-Verb., die mit CO_2 Camphencarbonsäure liefert, und Dehydrodicamphen, $C_{20}H_{30}$ (s. u.). Wird durch Chromsäuregemisch bei 100° und durch HCl-Gas bei Zimmertemp. nicht verändert. Durch Einleiten von HBr- und Br-freiem HCl-Gas in eine Eg.-Lsg. von Bromcamphen bei 100° entsteht Camphendibromid. Durch Behandeln mit Cl in Ä. wird *Bromcamphendichlorid*, $C_{10}H_{15}Cl_2Br$, Krystalle aus A., F. 74°, erhalten. Bromcamphen bleibt beim Erhitzen mit CaO auf 200° unter 20 Atm. unverändert. Die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid lieferte etwas *Phenylcamphen*, Kp. 220 bis 227°, D.^{15} 1,025, während bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid Cymol und Methan erhalten wurden. Bei 5-stdg. Erhitzen mit Eg. u. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entstehen unter starker Verharzung geringe Mengen eines bromhaltigen Acetats vom Kp.$_{15}$ 145—150°. — *Dehydrodicamphen* (*Dicamphenilidenäthan*), $C_{20}H_{30}$ (XXIV.). Krystalle, F. 181°. Sublimierbar. Ll. in Chlf., wl. in Ä., swl. in A. Wird durch $KMnO_4$ nicht oxydiert. — *Camphendibromid* (VI.) ist entgegen den Angaben SEMMLERS nicht sehr beständig. Zers. sich beim Erhitzen im Vakuum zum Teil, unter Atmosphärendruck völlig zu ω-Bromcamphen und HBr.

ω-Chlorcamphen (*Campheniliden-6-chlormethan*). Man leitet in eine Lsg. von 500 g Camphen in 250 g Ä. 130—140 g Chlor, trennt durch Rektifikation im Vakuum ein Gemisch von Camphen, Chlorcamphen und Camphenhydrochlorid vom Kp.$_{10}$ 50—110° ab und erhitzt 100 g der hieraus erhaltenen Fraktion vom Kp.$_{10}$ 95 bis 105° mit 50 g Dimethylanilin 5 Stdn. auf 180—190°, wodurch man ein durch Dest. trennbares Gemisch von Camphen und Chlorcamphen erhält. Kp.$_{15}$ 95—98°; D.^{15} 1,016—1,017; $\alpha_D = +37°$. Verhalten gegen $KMnO_4$ und Chromsäuregemisch wie bei Bromcamphen. Trocknes HCl-Gas ist ohne Einw. HBr-Gas wird unter B. von *ω-Chlorcamphenhydrobromid* (*2-Brom-ω-chlorcamphan*) (XXV.) [Krystalle aus A., F. 103°, zers. sich am Licht unter Entw. von HBr] absorbiert. Durch Einleiten von Cl in die äth. Lsg. bei —5° bis zur beginnenden Entw. von HCl entsteht *Trichlorcamphen*, $C_{10}H_{15}Cl_3$, Krystalle aus A., F. 104°. Einw. der berechneten Menge Brom auf die gekühlte äth. Lsg. erzeugt *Chlordibromcamphen*, $C_{10}H_{15}ClBr_2$, in A. swl. Krystalle, F. 64—65°.

ω-Methylolcamphen, *Campheniliden-6-äthanol* (VII.). Man erhitzt 200 g Camphen 2 Tage mit 400 g Essigsäure und 25 g Trioxymethylen auf 120°, verseift das entstandene Acetat vom Kp.$_{20}$ 130—135° mit alkoh. KOH und reinigt den rohen A. durch Überführung in das saure Phthalat durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und etwas Bzl. auf 120°. Kp.$_8$ 125—126°, Kp.$_{17}$ 135°, Kp. 234—238°; D.^{15} 0,987 bis 0,988; $\alpha_D = +45°$. Fast geruchlose glycerinartige Fl., l. in den meisten organ. Mitteln. Saures Phthalat. Krystalle aus Lg., F. 124—125°. Durch fortgesetztes Erhitzen des Alkohols mit alkoh. KOH entsteht *Bis-β,β'-campheniliden-(6)]-diäthyläther* (s. u.). Beim Schütteln der Bzl.-Lsg. mit sodaalkal. $KMnO_4$-Lsg. wurden Camphenilon, *Oxycamphenilansäure* vom F. 184° und Oxalsäure erhalten. Bei der Einw. von ätzalkal. $KMnO_4$-Lsg. auf die Bzl.-Lsg. erfolgt zum Teil Umlagerung, u. man erhält daher als Hauptprod. *Camphencamphersäure* neben Camphenilon und

Oxalsäure. Methylolcamphen addiert in indifferenter Lsg. 2 At. Brom. Durch Erhitzen mit Pyridin und Diphenylcarbamidsäurechlorid auf 100° entsteht das *Diphenylcarbamat* $(C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_{11}H_{17}$, wl. in k. A. *Brenztraubensäureester aus Methylolcamphen*, $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_{11}H_{17}$. Durch kurzes Erhitzen der Komponenten auf 100°. $Kp._{10}$ 150—155°. Semicarbazon. Krystalle aus A. F. 167°. — *Bis-β,β'-[campheniliden-(6)]-diäthyläther* (IX.). $Kp._{25}$ 235—240°. $D.^{20}$ 0,983. Liefert in Bzl.-Lsg. bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd.

ω-Chlormethylcamphen, Campheniliden-6-chloräthan (X.). Durch Sättigen einer Lsg. von 250 g Methylolcamphen in 500 g Toluol mit einem raschen Strom HCl-Gas bei 140—150°, neben Biscamphenilidendiäthyläther. Durch Einw. von PCl_5 auf Methylolcamphen in Lg. oder auf Biscamphenilidendiäthyläther. Bewegliche Fl. $Kp._6$ 100—102°, $Kp._{15}$ 110°; $D.^{15}$ 1,020; $\alpha_D = +27{,}38°$. L. in organ. Mitteln, zwl. in A. von 95 Vol.-%. Liefert mit $KMnO_4$ Camphenilon, beim Schütteln der Bzl.-Lsg. mit Chromsäuregemisch Camphencarbonsäure und etwas Campheniliden-6-acetaldehyd. Ist gegen HCl und HBr beständig. Bei dem Vers. der Reduktion durch Na und A. entsteht *Campheniliden-6-äthoxyäthan* (XX.), Kp. 230°, $Kp._8$ 125—130°, $D.^{15}$ 0,917, das in Bzl. durch Chromsäuregemisch bei 40—50° langsam zu Camphencarbonsäure oxydiert wird und bei 4-jährigem Aufbewahren in Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd überging. Behandlung des Chlorids mit amalgamiertem Zn und 50%ig. HCl bei 110—130° liefert *ω-Methylcamphen* (s. u.) und etwas Campheniliden-6-äthanol. Läßt man Campheniliden-6-chloräthan 4 bis 5 Tage mit Na und Ä. stehen, so resultiert *Dicamphenilidenbutan* (XI.), dickes schwach gefärbtes Öl, $Kp._{25}$ 210°, $D.^{15}$ 0,952, $[\alpha]_D = +67{,}3°$ (die im folgenden aufgeführten Drehungswerte werden in einer tabellarischen Zusammenstellung mit α_D bezeichnet! der Ref.), das in Chlf. Brom addiert, gegen wss. $KMnO_4$ bemerkenswert beständig ist und auch durch Einw. von Mg in Ä. (in Ggw. von C_2H_5Br) auf das Chlorid entsteht. Durch Einw. von Campheniliden-6-chloräthan auf die Natriumverb. des Campheniliden-6-äthanols entsteht Bis-β,β'-[campheniliden-(6)]-diäthyläther. Tropft man das Chlorid in 50—60° w. wss.-alkoh. NaCN-Lsg., so erhält man *Campheniliden-6-propanitril*, $C_{10}H_{15}\cdot CH_2\cdot CN$, das durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf und Dest. im Vakuum gereinigt wird. $Kp._{12}$ 140°, $D.^{15}$ 0,959, $D.^{20}$ 0,963, $[\alpha]_D = +61{,}20°$. Liefert mit $KMnO_4$ Camphenilon. Das Nitril wird durch Kochen mit alkoh. KOH in ein Gemisch zweier Säuren $C_{12}H_{18}O_2$ übergeführt, das gut krystallisiert, $Kp._{24}$ 185°, F. 100°, $[\alpha]_D = +41{,}16°$ zeigt und bei der Oxydation mit $KMnO_4$ nur wenig Camphenilon liefert u. daher ein Gemisch der Säuren $C_9H_{14}:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (XVI.) und $C_9H_{15}\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (XVII.) darstellen dürfte.

Campheniliden-6-acetaldehyd, Campheniliden-6-äthanal (VIII.). Man versetzt ein eiskaltes Gemisch von 120 g $Na_2Cr_2O_7$ und 320 g H_2SO_4, das mit W. auf 1½ l verd. ist, allmählich mit einer Lsg. von 100 g Campheniliden-6-äthanol in seinem Volumen Bzl. Ausbeute 50% Aldehyd und 20% Camphencarbonsäure (berechnet auf angewandten Alkohol). $Kp._{12}$ 130°, $Kp._8$ 124°; $D.^{15}$ 1,002, $[\alpha]_D = +72{,}58°$. L. in A., Ä., Bzl., Lg., CS_2, CCl_4 u. Chlf. Gibt mit $NaHSO_3$ eine schon durch W. leicht zersetzliche Bisulfitverb. Wird durch KOH nicht verändert. Semicarbazon. Krystalle. Wl. in h. A. F. 233°. Oxim. Dicke Fl. $Kp._{15}$ 160°. Gibt mit HCl in Ä. ein in Ä. unl. salzsaures Salz. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid wird das Oxim in *Camphencarbonsäurenitril* übergeführt. $Kp._6$ 132°, $Kp._{10}$ 140°; $D.^{15}$ 0,987, $D.^{20}$ 0,983; $[\alpha]_D = +110°$. Sd. alkoh. KOH hydrolysiert zu Camphencarbonsäureamid (s. u.). — *Diacetat der Hydratform des Campheniliden-6-acetaldehyds*, $C_{10}H_{15}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Der Aldehyd zeigte beim Kochen mit Acetanhydrid und staubfeinem Na-Acetat keine Enolisation. Versetzt man jedoch 25 g 1% H_2SO_4 enthaltendes Acetanhydrid bei höchstens 45° mit 30 g Campheniliden-6-acetaldehyd u.

zerstört nach beendeter Rk. die H_2SO_4 mit Na-Acetat, so entsteht das Diacetat. Krystalle aus Ä. F. 54—55°, Kp.$_{25}$ 165°. Wird durch A. etwas zers. Zerfällt beim Aufbewahren unter Abspaltung von Acetanhydrid.

Camphencarbonsäure (*Campheniliden-6-essigsäure*). Krystalle aus A. oder Bzl. F. 124—125°, Kp.$_{19}$ 181°. Geht durch mehrstdg. Kochen unter Rückfluß in reines semicyclisches *d,l-Camphen* (Kp. 158—160°, F. 45—46°) über, das durch Überführung in Campher und Campheroxim identifiziert wurde. Liefert mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. Camphenilon (Methode zur Reindarst.) und Oxalsäure. Wird durch Na und Amylalkohol zu *d,l-Isocamphancarbonsäure* (*Camphenilen-6-essigsäure*) (XIX.), Krystalle aus A., F. 75—76° (unscharf), Kp.$_{20}$ 165—168°, reduziert. *Camphencarbonsäureäthylester.* Kp.$_{22}$ 150°, D.^{20} 1,008. *Chlorid.* Aus der Säure und PCl_5. Kp.$_{15}$ 145°. *Amid.* Krystalle aus A. F. 192°. Wl. in Ä., l. in A. von 95 Vol.-%, daraus durch W. fällbar.

ω-Methylcamphen (*Campheniliden-6-äthan*). Durch Reduktion des Campheniliden-6-acetaldehyds mit amalgamiertem Zn und HCl in der Wärme nach CLEMMENSEN. Teilweise racemisiert. Kp. 178°; D.^{15} 0,884; $[\alpha]_D = +4°$. Verschieden von dem *Homocamphen* von WALLACH u. WIENHAUS (LIEBIGS Ann. **353**. 209; C. **1907**. I. 1748). Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ entstehen Camphenilon u. Oxalsäure neben wenig Oxycamphenilansäure und Camphencamphersäure. Wird durch Chromsäuregemisch, HCl-Gas und durch Erhitzen mit Essigsäure und H_2SO_4 kaum angegriffen. Mit HBr-Gas entsteht *2-Brom-ω-methylcamphan* (XXVI.), Kp.$_{17}$ 108 bis 110°, D.^{15} 1,175.

Camphenbutenon (*Campheniliden-6-pentenon*) (XII.). Aus Campheniliden-6-acetaldehyd und Aceton in Ggw. von Natriumäthylat. Dicke, gelbliche Fl. Kp.$_{12}$ 160°; D.^{15} 0,980. L. in organischen Mitteln. Scheint sich nicht mit $NaHSO_3$ zu verbinden. Wird durch Chromsäuregemisch u. Hypochlorite nicht angegriffen. Semicarbazon Am Licht leicht veränderliche Krystalle aus A. F. 220—221°. — *Camphenpentenon* (*Campheniliden-6-hexenon*) (XIII.). Darst. wie vorher. Gelbliches, dickes Öl. Kp.$_{12}$ 172 bis 175°; D.^{15} 0,968. L. in organischen Mitteln. Verbindet sich nicht mit Bisulfit. Semicarbazon. Krystalle aus A. oder Essigester. F. 209—210°. Sehr veränderlich am Licht. — *Äthenylcamphen* (*Campheniliden-6-propen*) (XIV.). Man versetzt die Mg-Verb. aus 24 g Mg und 135 g CH_3J mit 100 g Campheniliden-6-acetaldehyd u. dest. den entstehenden Alkohol zunächst im Vakuum, dann unter Atmosphärendruck, wobei Abspaltung von W. eintritt. Kp.$_{10}$ 85—90°, Kp. 203—205°; D.^{15} 0,921, D.^{20} 0,917; $[\alpha]_D = +76,39°$. Beim Schütteln der Bzl.-Lsg. mit Chromsäuregemisch entstehen Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd. — *Propenylcamphen* (*Campheniliden-6-buten*), $C_9H_{14}:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Durch Zers. der aus Äthylmagnesiumbromid und Campheniliden-6-acetaldehyd entstehenden Mg-Verb. mit Salmiaklsg. erhält man ein Gemisch von KW-stoff und Alkohol, das bei der Vakuumdest. ausschließlich den KW-stoff liefert. Kp. 230—232°, Kp.$_{12}$ 95—97°; D.^{15} 0,919; $[\alpha]_D = +70°$. Liefert bei der Oxydation in Bzl. mit Chromsäuregemisch Camphencarbonsäure, Essigsäure und Camphenilidenacetaldehyd. — *Butenylcamphen* (*Campheniliden-6-penten*), $C_9H_{14}:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. Man zers. die analog dargestellte Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4 und dest. im Vakuum. Kp. 238—240°, Kp.$_{15}$ 110 bis 120°; D.^{15} 0,905; $[\alpha]_D = +80°$. Oxydation mit Chromsäuregemisch in Bzl. liefert Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd. — *Pentenylcamphen* (*Sesquicamphen, Campheniliden-6-hexen*) (XV.). Durch Zers. der aus n. Butylmagnesiumbromid und Campheniliden-6-acetaldehyd dargestellten Verb. mit Salmiaklsg. wird fast ausschließlich Sesquicamphen erhalten, das durch Dest. über Na gereinigt wird. Bewegliche, fast geruchlose Fl. Kp. 255°, Kp.$_{10}$ 140°; D.^{15} 0,900; $[\alpha]_D = +73,5°$. Swl. in A. Verhält sich bei der Oxydation wie die vorhergehenden Verbb. (Ann. de Chimie [9] **12**. 193—264. Sept.-Okt. 1919. 265—363. Nov.-Dez. 1919.) RICHTER.

V. Grignard, E. Bellet und **Ch. Courtot**, *Einwirkung von Cyan und seinen Halogenderivaten auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen. Neue Methoden zur Synthese von Nitrilen und Ketonen. Neue Methode zur Einführung eines Halogens in ein organisches Molekül. II.* (Schluß von Ann. de Chimie [9] **4**. 28; C. **1916**. I. 52.) Wenngleich den Spekulationen der Vff. über die Konst. des fl. und gasförmigen Chlorcyans (vgl. GRIGNARD und BELLET, C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 457; C. **1914**. I. 1259) durch den kürzlich von MAUGUIN und SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 474; C. **1919**. III. 989) erbrachten Beweis, daß nur ein fl. Chlorcyan existiert, der Boden entzogen ist, so bleiben doch ihre Ansichten über die Tautomerisierung des Chlorcyans unter dem Einfluß von Reagenzien davon unberührt.

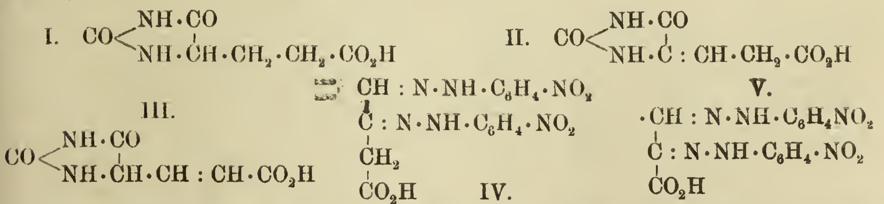
Einwirkung von Cyan auf Organomagnesiumverbindungen. Allgemeine Methode der Synthese von Nitrilen. Phenylmagnesiumbromid liefert in einer Ausbeute von 75% *Benzonitril*, Isoamylmagnesiumbromid in einer Ausbeute von 62% *Isocapronitril*. — *Phenylpropylbromid* wurde nach dem Verf. von NORRIS in 94%ig. Ausbeute erhalten. $Kp._{10}$ 104°. — *Phenylbutyronitril*. Farblose Fl., $Kp._{10}$ 129—131°, Ausbeute 69%. — *Bromcyclohexan*. Cyclohexanol löst sich leicht in 5 Tln. k. HBr (D. 1,49). Beim Erhitzen trennt sich die Fl. in 2 Schichten, deren obere aus Bromcyclohexan besteht. Setzt man das Erhitzen zu lange fort, so können erhebliche Mengen Cyclohexen entstehen; dies gilt auch für die Darst. der Brommethylcyclohexane. Ausbeute bis zu 90%. $Kp._{20}$ 61—62°. — *o-Brommethylcyclohexan*. Ausbeute 50%, $Kp._{18}$ 62—63°. — *m-Brommethylcyclohexan*. Ausbeute ca. 80%, $Kp._{20}$ 71°. — *p-Brommethylcyclohexan*. Ausbeute ca. 80%, $Kp._{20}$ 68°. — *Hexahydrobenzonitril*. $D.^{25}{}_{4}$ 0,913, n_D^{25} = 1,453. — *o-Methylhexahydrobenzonitril*. $D.^{25}{}_{4}$ 0,920, n_D^{25} = 1,455. Liefert bei langem Erhitzen mit 40%ig. alkoh. KOH *o-Methylhexahydrobenzoesäure*, $Kp._{12}$ 129—131°. — *o-Methylhexahydrobenzylamin*. Farblose Fl. von aprikosenartigem Geruch. $Kp._{80}$ 103—105°, $D.^{25}{}_{4}$ 0,873, n_D^{25} = 1,451. — *m-Methylhexahydrobenzonitril*. $D.^{25}{}_{4}$ 0,887, n_D^{25} = 1,449. Bei mehrtägigem Erhitzen mit 40%ig. alkoh. KOH entsteht *m-Methylhexahydrobenzoesäure*, $Kp._{16}$ 135—137°. — *m-Methylhexahydrobenzylamin*. $Kp._{80}$ 113—115°, $D.^{25}{}_{4}$ 0,863, n_D^{25} = 1,469. — *p-Methylhexahydrobenzonitril*. Fl. von unerträglichem Geruch. $D.^{25}{}_{4}$ 0,898, n_D^{25} = 1,448. — *p-Methylhexahydrobenzoesäure*. F. 110—111°. — *p-Methylhexahydrobenzylamin*. $Kp._{80}$ 114—116°, $D.^{25}{}_{4}$ 0,860, n_D^{25} = 1,460. — Die Magnesiumverb. des festen Pinenchlorhydrats liefert in 30%ig. Ausbeute *d-Isocamphancarbonsäurenitril*, im Gemisch mit l-Camphancarbonsäurenitril (vgl. BARBIER, GRIGNARD, Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 26; C. **1914**. I. 666). Krystalle aus wss. Methylalkohol. F. 155—158°. α_D = +1,0° (in 12,3%ig. methylalkoh. Lsg.). Bei mehrtägigem Erhitzen mit 50%ig. alkoh. KOH entsteht *l-Camphancarbonsäure* vom F. 88—89°.

Einwirkung von zwei Molekülen Organomagnesiumverbindung auf Chlorcyan. Neue Methode der Synthese von Ketonen. Zur Darst. von Ketonen versetzt man die Lsg. von etwas mehr als 1 Mol. Chlorcyan allmählich mit 1 Mol. Magnesiumverb., überläßt das Reaktionsprod. unter Kühlung und Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit einige Stdn. sich selbst und destilliert zur Entfernung überschüssigen Chlorcyans den größten Teil des Ä. ab. Alsdann fügt man ohne weitere Vorsichtsmaßregeln einen Überschuß der zweiten Magnesiumverb. hinzu und erhitzt unter Zusatz von Toluol oder Bzl. 3—4 Stdn. auf 80—90°. Zers. man nun die Magnesiumverb. mit eiskalter verd. HCl, so erkennt man deutlich, daß die Rk. in 2 Phasen verläuft, indem zunächst salzsaures Ketimid, dann das Keton entsteht. — *Benzophenon* wurde so in einer Ausbeute von 80% (bezogen auf Chlorcyan) erhalten. — *4,4'-Dimethylbenzophenonimidhydrochlorid*. Nadeln aus Chlf. + Ä. Zersetzt sich bei 180—190°, ohne zu schm.; ll. in Chlf. Liefert beim Kochen

mit W. *4,4'-Dimethylbenzophenon.* Ausbeute, bezogen auf Chlorcyan, 80%. Krystalle aus A., F. 94—95°. — *2,2'-Dimethylbenzophenon.* Ausbeute 73%. Prismen aus A. F. 72°; ll. in organischen Mitteln außer in Lg. Das Oxim läßt sich nur mit einem großen Überschuß von Hydroxylamin und Kali darstellen. Prismen aus A., F. 105°. — *α,α'-Dinaphthylketon.* Ausbeute 55%. Nadeln, F. 102—103°. — *2,4-Dimethylbenzophenon.* Ausbeute 55%, Kp_{15} 186—189°. — *Phenyl-α-naphthylketon.* Ausbeute 55%. Prismen, F. 75°. (Ann. de Chimie [9] **12**. 364—93. Nov.-Dez. 1919.) RICHTER.

Henry Drysdale Dakin, *Über Aminosäuren.* (Bericht an das Medical Research Committee.) Teil II. *Oxyglutaminsäure.* (Teil I. vgl. Biochemical Journ. **12**. 290; C. **1919**. I. 817.) I. Die Synthese von inaktiver *β*-Oxyglutaminsäure und verwandten Substanzen. Die Darst. von *β*-Oxyglutaminsäure aus dem *Acetylderivat des β-Oxyglutarsäureanhydrids* (BLAISE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1013; C. **1903**. II. 1315) durch Bromieren u. nachfolgende Behandlung mit NH_3 gelang nicht; die erste Stufe schien zwar glatt vor sich zu gehen, aber bei Entfernung des Br durch NH_3 trat kein NH_2 ein. — Aus *α-Isonitrosoacetondicarbonsäureester*, $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, konnten durch Reduktion auf verschiedenen Wegen nur kleine Mengen, durch Anwendung der STRECKERschen Rk. auf *Äpfelsäurehalbaldehyd* nur Spuren der gewünschten Säure erhalten werden. Die besten Ausbeuten wurden aus *Glutaminsäure* auf folgendem Wege erhalten: Glutaminsäure $\xrightarrow{KCNO}$ *α*-Uraminoglutaminsäure $\xrightarrow{HCl}$ Hydantoinpropionsäure $\xrightarrow{Br\ in\ Eg.}$ Hydantoin-*β*-brompropionsäure $\xrightarrow{H_2O}$ Hydantoinacrylsäure $\xrightarrow{Ba(OH)_2}$ *β*-Oxyglutaminsäure. — Verschiedene andere Verss. zur Darst. der Säure blieben erfolglos.

Im Anschlusse daran wurde auch die Darst. von *Oxyasparaginsäure* unternommen und durch Einw. von NH_3 auf Bariumchlormalat durchgeführt; die erhaltene Säure hat ganz andere Eigenschaften, als die von SKRAUP u. von NEUBERG beschriebenen Prodd.



Hydantoinpropionsäure (I.). Die früher (Amer. Chem. Journ. **44**. 48; C. **1910**. II. 553) für die Darst. gegebene Vorschrift wurde nur wenig abgeändert; es ist dabei direktes Verdampfen des zur Extraktion des Rohprod. benutzten A. ohne vorherige Verdünnung mit W. zu vermeiden, da sonst, vielleicht infolge Esterbildung, häufig ein unkrystallisierbares Prod. entsteht. — *Hydantoin-β-brompropionsäure*, $C_6H_7O_4N_2Br$, scheint durch sekundäre Anlagerung von HBr an ein ungesättigtes Zwischenprod., die *Hydantoin-β,γ-propenylsäure* (II.) zu entstehen. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn zur h. bereiteten Lsg. von 17,2 g Hydantoinpropionsäure in 30 ccm Eg. 35 ccm vorher bei 0° mit HBr gesättigter Eg., dann nach Kühlung 16 g Br zugesetzt u. das Ganze im verschlossenen Gefäß 1—2 Stdn. auf 60—70° erwärmt wurde. Rein weiße Würfel und rhombische Prismen (aus sd., 30%ig. HBr; bei Krystallisation aus W. tritt geringe Zers. unter Gelbfärbung ein), F. 228—300° unter Aufschäumen und Braunfärbung, ll. in h. W., wl. in k. W. (leichter in Essigsäure), Ä. und Chlf. Die Dämpfe der vorher mit Na_2CO_3 oder Zinkstaub gemischten Substanz geben starke Pyrrolrk. Die Verb. ist leicht hydrolysierbar durch starke NaOH, beständiger gegen NH_3. Mit Überschuß von Pyridin auf 100° erhitzt, spaltet sie neben Br auch CO_2 ab unter Übergang in eine neu-

trale Verb., F. über 270°. — *Hydantoin-β,γ-propenylsäure*, $C_6H_6O_4N_2$ (s. o.), aus dem bei direkter Bromierung von Hydantoinpropionsäure in Eg. erhaltenen Gemisch mit der vorigen Säure durch Behandlung mit Zinkstaub und W. Schwefelgelbe, hexagonale Prismen (aus W.), F. 222—223°, gibt mit Diazobenzolsulfosäure in Ggw. von NaOH stark kirschrote Färbung, mit β-Naphthol und Überschuß von konz. H_2SO_4 hellgelblichgrüne Lsg., die bei gelindem Erwärmen plötzlich violettrot wird, mit ammoniakalischem $AgNO_3$ sehr geringe oder keine Reduktion, Pyrrolrk. — *Hydantoin-β-chlorpropionsäure*, $C_6H_7O_4N_2Cl$, aus in rauchender HCl gel. Hydantoinpropionsäure durch Einw. von Br bei 95°, farblose, rechteckige Tafeln (aus 20%ig. HCl). — *Hydantoinacrylsäure*, $C_6H_6O_4N_2$ (III.), bei 3—4-stdg. Kochen der Hydantoinbrompropionsäure mit W. unter Rückfluß, Rosetten schwefelgelber Nadeln (aus W.), F. 256—258° unter Aufschäumen, swl. in Essigsäure, A. und Essigester, reduziert ammoniakalische $AgNO_3$ beim Kochen, $HgCl_2$ nicht, ohne Einw. auf Phenylhydrazin; Br u. HBr werden in der Kälte langsam, in der Wärme schnell angelagert; mit Diazobenzolsulfosäure und NaOH kirschrote Färbung. — *β-Oxyglutaminsäure*, $C_5H_9O_5N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus der vorigen durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ und W., bis die Abspaltung von NH_3 beendet ist (5—6 Stdn.). Die Abscheidung erfolgt nach der im ersten Teile (l. c.) für die natürliche Säure beschriebenen Methode über das Ag-Salz. Die Säure u. ihre Salze verhalten sich entsprechend den für die natürliche Verb. (aus Casein) gemachten Angaben, bis auf die fehlende optische Aktivität und die anscheinend etwas grünlichere Farbe des Cu-Salzes. Neu ist das *Strychninsalz*, rosettenförmig angeordnete Nadeln, ll. in W. oder Methylalkohol, weniger ll. in A. oder Butylalkohol.

γ-Diäthoxy-β-oxybuttersäure, $(C_2H_5O)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus *γ-Diäthoxyacetessigester* (vgl. Dakin u. Dudley, Journ. Chem. Soc. London **105**. 2453; C. **1915**. I. 37) durch Na-Amalgam in Ggw. von A. und W., Öl von saurem Geruch, $Kp._5$ 120°, mit wenig W. mischbar, bei Verdünnung gefällt, schließlich l. in ca. 6 Tln. k. W., ll. in Ä. oder Chlf., beträchtlich l. in PAe., entfärbt Br nicht. Die *Salze* sind meist sll. und schwer krystallisierbar, *Na-Salz* auch in CH_4O ll., *Zn-Salz* aus der wss. Lsg. durch A. nicht fällbar. Bei Dest. unter vermindertem Druck teilweise Zers. — *Äpfelsäurehalbaldehyd*, *β-Oxy-γ-aldehydobuttersäure*, $C_4H_6O_4 = OCH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus dem vorstehend beschriebenen Acetal durch gelindes Kochen mit 0,2-n. H_2SO_4, Sirup, weder destillierbar, noch krystallisierbar, ll. in W. und A., wl. in Ä. und Chlf., reduziert ammoniakalische $AgNO_3$ in der Wärme, bei Ggw. von NaOH sofort schon in der Kälte, gibt starke Rk. mit Schiffs Reagens, wird durch Bromwasser leicht oxydiert, auch durch Erwärmen mit Überschuß von NaOH in inaktive Äpfelsäure verwandelt. Mit Phenylhydrazinen reagiert die Verb. leicht, doch sind die Prodd. außer demjenigen mit p-Nitrophenylhydrazin wenig erfreulich; mit Semicarbazidchlorhydrat in wss. Lsg., am besten ohne Zusatz von Alkali, entsteht ein in Prismen krystallisierbares *Semicarbazon*, $C_5H_9O_4N_3$, F. 211°, unter Aufschäumen.

β-Äthoxyglutaconsäureester lieferte bei Reduktion mit Na-Amalgam hauptsächlich *β-Oxyglutarsäure*. — Aus *α-Nitrosoacetondicarbonsäureester* und *Orthoameisensäureester* entstand nach Zusatz eines sauren Katalysators (Acetylchlorid oder wenig alkoh. HCl) in lebhafter Rk. zwar anscheinend der gewünschte *α-Nitroso-β-äthoxyglutaconsäureester*, aber gemischt mit dem Ausgangsmaterial, in das er leicht zurückverwandelt zu werden scheint. So wird auch *β-Äthoxyglutaconsäureester* durch überschüssiges Amylnitrit in Ggw. von alkoh. HCl leicht unter Abspaltung der Äthylgruppe in *Oxyisoxazoldicarbonsäureester* übergeführt.

II. Die p-Nitrophenylosazone von Äpfelsäurehalbaldehyd und Tartronsäurehalbaldehyd. Für die Auffassung der aus Casein erhaltenen neuen Aminosäure als β-Oxyglutaminsäure war besonders der Umstand maßgebend ge-

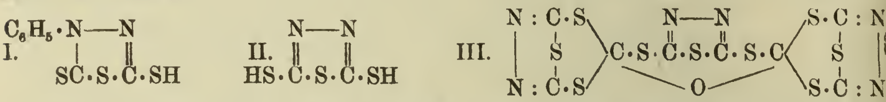
wesen, daß durch Oxydation daraus ein Aldehyd entstand, der mit p-Nitrophenylhydrazin ein gut definiertes Osazon lieferte (vgl. Biochemical Journ. **12**. 290; C. **1919**. I. 817). Diese Verb., das *p-Nitrophenylosazon des Äpfelsäurehalbaldehyds* (IV.) wurde nun auch aus dem Verseifungsprod. des Halbaldehydacetals, des *γ-Diäthoxyacetessigesters*, hergestellt. Sein F., sehr wechselnd je nach Art des Erhitzens, wurde bei schnellem Erhitzen bei 297—299° (korr.) gefunden; es ist fast unl. in W., A., Ä., Chlf., ll. in h. Nitrobenzol, aus dem es in dicken, tiefbraunroten, prismatischen Nadeln krystallisiert, und in Pyridin, mit dem es ein Salz bildet; alkoh. NaOH färbt es blau. — Das niedrigere Homologe, das *p-Nitrophenylosazon des Tartronsäurehalbaldehyds* (V.), wurde aus der nach Fenton (Journ. Chem. Soc. London **87**. 813; C. **1905**. II. 456) gewonnenen Lsg. dieses Aldehyds erhalten. F. 310° (korr.), in sd. Nitrobenzol viel weniger l., als das vorige, daraus in feinen, meist zu Rosetten gelagerten Nadeln krystallisierend, wl. in A., Ä. und Chlf., ll. in Pyridin unter Salzbildung, färbt alkoh. NaOH intensiv blau. Das gleiche Osazon wurde auch aus den Oxydationsprodd. der synthetischen *Oxyasparaginsäure* erhalten. — III. Optische Aktivität der natürlichen *β*-Oxyglutaminsäure. Es ergab sich $[\alpha]_D$ in 4%ig., wss. Lsg. = ca. 0,8°, dagegen in 2%ig. Lsg. in 20%ig. HCl = 16,3°. Die Drehung des K-Salzes ist an sich nicht feststellbar, nach Zusatz von Uraniumnitrat dreht die Lsg. stark nach links. Beim Trocknen der freien Säure bei 105° verliert sie W. unter Übergang in die in wss. Lsg. stark linksdrehende *Oxypyrrolidoncarbonsäure.*

IV. Alkaloidsalze der *β*-Oxyglutaminsäure und verwandter Säuren. Diese Salze können besser als die Metallsalze zur Identifizierung dienen. *Strychninsalz der d-β-Oxyglutaminsäure*, krystallisiert am besten aus Butylalkohol mit wenig W. (feine, prismatische Nadeln, aus W. beim Eindunsten lange, gestreifte Nadeln), wird bei 165—175° zu einer opaken, wachsartigen M., die erst bei ca. 245° ohne Gasentw. zu braunem Öl schm., $[\alpha]_D^{20}$ = —26,3° (c = 1,67). — *Brucinsalz der d-β-Oxyglutaminsäure*, aus W. in wasserhaltigen Nadeln, bei 90° erweichend, F. ca. 110°, aus trockenem Methylalkohol wasserfreie Nadeln, Zers. oberhalb 200°, äußerst ll. in W. u. A., fast unl. in Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ = —25° (c = 1). — *Strychninsalz der d-Glutaminsäure*, beginnende Zers. oberhalb 200°, F. 225—230°, sll. in W., so gut wie unl. in trockenen Alkoholen; $[\alpha]_D^{20}$ = —25,5° (c = 2). — *Brucinsalz der d-Glutaminsäure*, lange, dicke, prismatische, wasserhaltige Nadeln aus W., F. ca. 101° nach vorherigem Erweichen, wasserfrei aus CH_4O, rhombische Prismen, langsame Zers. oberhalb 170° ohne F. bis ca. 240°; $[\alpha]_D^{20}$ = —23° (c = 2 [wasserfrei]). — *Strychninsalz der l-Asparaginsäure*, sll. in W., daraus in Krusten erhältlich, die scheinbar dicke Prismen, in Wirklichkeit Massen feiner, verfilzter Nadeln sind, in Löslichkeit sehr ähnlich dem Glutaminsäuresalz, F. ca. 252—255° (Gasentw.); $[\alpha]_D^{20}$ = —28,3° (c = 1,164). — *Brucinsalz der l-Asparaginsäure.* Aus W. mit 5 Mol. H_2O, die bei 90° entweichen, in zunächst wachsartigen, dann erhärtenden Prismen, wasserfrei in feinen Nadeln auf Zusatz von Essigester zur methylalkoh. Lsg., mäßig l. in A., weniger l. in Butylalkohol, unl. in Aceton. F. des wasserhaltigen Salzes ca. 100° (Erweichen 96°); das wasserfreie erleidet oberhalb 200° Zers.; $[\alpha]_D^{20}$ = —28,4° (c = 1,702 [wasserfrei]). — *Strychninsalz der l-α-Pyrrolidoncarbonsäure*, aus W. verfilzte MM. feiner Nadeln, ll. in A., Butylalkohol und Chlf., wl. in Aceton; enthält Krystallwasser, das bei 100° entweicht, F. wasserfrei unbestimmt u. unvollständig bis ca. 245°; $[\alpha]_D^{20}$ = —26,7° (c = 2,74). — *Brucinsalz der l-α-Pyrrolidoncarbonsäure*, aus Aceton in gut ausgebildeten Prismen, Zers. von 140° an, F. 180—195° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{20}$ = —31,5° (c = 5).

V. Identifizierung der *β*-Oxyglutaminsäure unter den Spaltprodukten von Glutenin und Gliadin. Wie früher (l. c.) aus Casein, konnte auch aus den beiden genannten pflanzlichen Proteinen nach längerem Kochen mit verd.

H_2SO_4 die Oxyglutaminsäure isoliert werden. Die aus Glutenin erhaltene zeigte geringeres Drehungsvermögen, anscheinend infolge teilweiser Racemisierung, die vielleicht der Einw. von Alkali bei der Bereitung des Ausgangsmaterials zuzuschreiben ist. — VI. Das Schicksal der β-Oxyglutaminsäure im diabetischen Organismus. An einen durch Phlorrhizin diabetisch gemachten Hund verfüttert, lieferte die Säure 55—60% ihres Gewichtes an „Extraglucose", so daß offenbar drei der fünf C-Atome zur B. von Glucose benutzt werden. Dieses Verhalten gleicht dem von Glutaminsäure, Prolin und Ornithin, und es scheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Umwandlung all dieser Säuren auf ähnlichen Wegen erfolgt, wobei der Weg über Äpfelsäure u. Milchsäure möglich ist. (Biochemical Journ. **13**. 398 bis 429. Dez. [7/11.] 1919.) Spiegel.

Prafulla Chandra Rây, Prafulla Chandra Guha und **Radha Kishen Das** *Reaktion der Kaliumsalze des 2-Thiol-5-thio-4-phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazols und des 2,5-Dithiol-1,3,4-thiodiazols mit organischen Halogenverbindungen.* Die Vff. zeigen, daß die K-Salze der in der Überschrift genannten cyclischen Mercaptane lebhaft mit den Halogenatomen verschiedener organischer Verbb. reagieren, u. zwar wirken auf Chlf., Bromoform und Jodoform je 3 Mol. des Monomercaptansalzes (I.) ein. Analog ist die Einw. auf andere Halogenverbb. Das K-Salz des Dimercaptans (II.) reagiert mit Chlf., Bromoform und Jodoform träge, sehr leicht dagegen mit Chlorpikrin im Verhältnis 3 : 2 unter Entw. nitroser Gase und unter B. der Verb. III. Bei der Einw. des Monomercaptansalzes auf Äthylenbromid reagiert nur ein Bromatom des letzteren.



Experimentelles. *Verb.* $C_{25}H_{16}N_6S_9$. Aus dem K-Salz des 2-Thiol-5-thio-4-phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazols mit Jodoform oder Bromoform in sd. A. Gelbes Pulver. F. 66—68°, l. in Bzl., wl. in A. — *Verb.* $C_{25}H_{16}N_6S_9, 2C_2H_5OH$. Analog mit Bromoform oder Chlf. in A. bei 210—220°. Nadeln aus A. F. 62°. — *Verb.* $C_{25}H_{15}O_2N_7S_9$. Analog mit Chlorpikrin in A. bei 50°. Gelbe Krystalle aus Bzl. F. 128—129°. — *Verb.* $C_{30}H_{18}O_2N_6S_9$. Analog mit Tribromresorcin in h. A. Krystalle aus A. + CS_2. F. 166°. — *Verb.* $C_{23}H_{16}N_4S_6$. Analog mit Benzalchlorid. Krystallinisches Pulver. F. 59—62°. — *Verb.* $C_{10}H_9N_2BrS_3$. Analog mit Äthylenbromid in h. A. Krystalle aus Ä. F. 94°. — *Verb.* $C_{10}H_8O_2N_2S_3$. Analog mit Monochloressigsäure in wss. Lsg. Nadeln aus W. F. 145°. — *Verb.* $C_8ON_6S_9$ (III.). Aus dem K-Salz des 2,5-Dithiol-1,3,4-thiodiazols und Chlorpikrin in sd. A. Gelbes Pulver, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 166—168°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1308—12. Dez. [31/10.] 1919. Kalkutta, Univ. College of Science. Chem. Lab.) Posner.

Otto Rosenheim, *Mitteilung über die Anwendung von Butylalkohol als Lösungsmittel für Anthocyanine.* Für die Ausschüttlung der Anthocyanine aus Lsgg. in verd. Säuren ist Butylalkohol weit geeigneter als Amylalkohol, da er die in diesen übergehenden Mono- und Rhamnoglucoside weit besser und auch die in ihn nicht übergehenden n. Diglucoside löst. Die zuckerfreien Anthocyanidine sind noch leichter darin l. und bleiben bei wiederholtem Ausschütteln mit frischer verd. Säure, wodurch die glucosidischen Anthocyanine wieder entfernt werden, darin. Butylalkohol kann ferner A. u. Eg. bei der direkten Extraktion von Anthocyaninen ersetzen, besonders auch aus trockenen Blüten u. Blättern. In diesem Falle l. er sie nur, wenn sie als Oxoniumsalze einer Mineralsäure vorhanden sind. Dies hat den Vorteil, daß bei Behandlung des trockenen Pulvers mit dem Lösungsmittel zunächst Chlorophyll, Flavone usw. ausgezogen werden, dann bei Behandlung mit

Butylalkohol, der 2—3% HCl enthält, das Anthocyanin. (Biochemical Journ. **14**. 73—74. Februar. [13/1.] London, King's College, Physiol. Lab.) Spiegel.

Frederick William Foreman, *Eine neues Verfahren zur Darstellung von Aminosäureestern. Zusammensetzung des Caseinogens.* Das Verf., das zur Gewinnung der Ester aus den bei Säurespaltung der Eiweißstoffe erhaltenen Aminosäuren dient, besteht wesentlich in folgenden Prozessen: Die Aminosäuren werden in ihre trockenen Pb-Salze verwandelt, diese in absol. W. suspendiert und durch Sättigen mit trockenem HCl verestert. Nach Beseitigung der freien HCl, teils durch Eindampfen der Fl. auf die Hälfte bei 40° und 15 mm, weiterhin durch Zusatz von mit trockenem NH_3 gesättigtem absol. A. und Verjagen des A. bei 40° u. 15 mm werden die Chlorhydrate der Ester in trockenem Chlf. aufgenommen, die Ester durch Schütteln mit trockenem BaO in Freiheit gesetzt und nach Verjagen des Chlf. (40°, 15 mm) in absol. Ä. aufgenommen, worauf die Fraktionierung in üblicher Weise esfolgt. Das Verf. kann anscheinend noch dadurch verbessert werden, daß vorher nach dem Kalk-A.-Verf. (vgl. Biochemical Journ. **9**. 463; C. **1916**. I. 1097 die Säuren, welche in A. unl. Ca-Salze bilden, entfernt werden.

Die Zus. des *Caseins* (Caseinogens) ist durch die Unterss. des Vfs. im Verein mit denjenigen von van Slyke, Osborne und Guest nunmehr so weit ermittelt, daß die quantitativ bestimmten Spaltprodd. mit Einschluß eines bei der Spaltung mit HCl verbliebenen Rückstandes, der wahrscheinlich Peptidnatur hat, 97,36% ausmachen, u. zwar Glycin 0,45, Alanin 1,85, Valin 7,93, Leucine 9,7, Prolin 7,63, Phenylalanin 3,88, Glutaminsäure 21,77, Asparaginsäure 1,77, neue Sirupe 14,34, Lysin 7,62, Histidin 2,5, Arginin 3,81, Tryptophan 1,5, Serin 0,5, Tyrosin 4,5, Oxyprolin 0,23, Diaminotrioxydodekansäure 0,75, NH_3 1,61, S 0,76, P 0,85%. (Biochemical Journ. **13**. 378—97. Dez. [29/10.] 1919. Cambridge-Univ., School of Agric., Inst. for the Study of Animal Nutrition.) Spiegel.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Kurt Stern, *Über negative Osmosen und verwandte Erscheinungen.* Die aus dem üblichen Schema der osmotischen Erscheinungen herausfallende, in verd. und konz. Lsgg. von Säuren auftretende negative Osmose, d. h. eine der normalen Osmose entgegengesetzte Flüssigkeitsbewegung, kommt wahrscheinlich auch an pflanzlichen Protoplasmamembranen vor und wurde deshalb vom Vf. näher untersucht. An Schweinsblasenmembranen geben anscheinend alle freien Säuren negative Osmosen, jedoch nicht alle sauer reagierenden Salze. Ferrinitrat u. Goldtrichlorid geben zwar negative Osmosen, aber Cuprinitrat u. Thoriumnitrat positive. Während zwischen Pikrinsäure und Oxalsäure in isotonischen, geringen Konzz. zu beiden Seiten einer Schweinsblasenmembran keine merkliche Osmose stattfand, trat bei Verdünnung der einen Säure, z. B. auf $^1/_2$, eine deutliche Osmose zur verdünnteren Lsg. auf. Um die negative Osmose zu erklären, hat man sie als Elektroosmose aufgefaßt. Man muß dazu das Auftreten von Membranströmen annehmen.

Es könnten nun auch an pflanzlichen Plasmamembranen solche Ströme auftreten, die man sich z. B. durch Oxydation, bezw. Reduktion von Stoffen zu beiden Seiten der Membran dauernd unterhalten vorstellen kann. Indem nun diese Membranströme elektroosmotisch W. befördern, wird ein Teil der elektrischen Energie in die mechanische Energie der Wasserbewegung verwandelt. Damit ist ein Mechanismus gegeben, der unter Arbeitsleistung stattfindende Wasserausscheidung erklären kann. Durch Durchsenden elektrischer Ströme durch pflanzliche Diaphragmen, z. B. Weidenzweigstückchen, konnte Vf. solche elektroosmotische Wasser-

bewegungen gegen den hydrostatischen Druck erzielen. Bei annähernder Berechnung der Wassermengen, die durch elektrische Ströme von der Größenordnung, wie man sie an pflanzlichen Protoplasmamembranen erwarten darf, gefördert werden könnten, zeigte sich, daß sie der Größenordnung nach imstande sind, auch die größten beobachteten Blutungsmengen zu erklären. — Die Verss., das V. negativer Osmosen an pflanzlichen Protoplasten direkt zu beweisen, haben bisher noch kein eindeutiges Ergebnis gebracht. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**. 334—43. 23/12. [2/10.] 1919. Berlin-Lichterfelde, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie.) KEMPE.

A. Pütter, *Der Umsatz der Aminosäuren und die physiologische Rolle ihrer Umsetzungsprodukte* wird an Hand der neueren Literatur besprochen. Es sind besonders die Methylierung der Aminosäuren, das Cholin und seine Verwandten, die Decarboxylierung der Aminosäuren, die proteinogenen Amine u. Hormone behandelt. (Naturwissenschaften **8**. 88—93. 30/1. Bonn.) KEMPE.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Das Liebigsche Gesetz vom Minimum und das Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren.* Eine zusammenfassende Darst. der vom Vf. in den Landw. Jahrbb. hierüber veröffentlichten Arbeiten. (Naturwissenschaften **8**. 85—88. 30/1. Königsberg i. Pr.) KEMPE.

H. Colin, *Entstehung und Umformung des Inulins in den Topinamburknollen.* Das Inulin bildet sich im Stengel aus den in den Blättern entstandenen, meist rechtsdrehenden Zuckern und wird in den Knollen abgelagert, wo die Polymerisation vollendet wird. Es war experimentell nicht nachzuweisen, ob die Synthese durch ein eigenes Ferment veranlaßt wird. Es war nicht möglich, Zwischenstufen nachzuweisen oder Zwischenprodd. zwischen Glucose u. Inulin zu isolieren. Die Zus. junger und ausgewachsener Knollen ist identisch. Ende Herbst beginnt die Umformung des Inulins in den Knollen: die Linksdrehung schlägt deutlich um, das Verhältnis Glucose zu Lävulose im Gesamtzucker nimmt zu, ebenso der Anteil der durch *Sucrase* hydrolysierbaren Kohlenhydrate. Bei der Keimung ist in den Knollen nur noch sehr wenig Inulin anwesend. Durch das *Invertin* des Saftes ist es in Saccharosen u. Lävulosen abgebaut und in die Stengel abgewandert. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **37**. 121—26. Okt. 1919.) HARTOGH.

H. v. Euler und **O. Svanberg**, *Einfluß der Temperatur und der Acidität auf die Bildung von Saccharase.* Die Vff. haben durch eingehende Verss. für eine Hefe ein Temperaturoptimum der Saccharaseb. bei 26—30° festgestellt. Bei 35° findet gar keine B. von Saccharase mehr statt. Von der Acidität der Lsg. ist die Bildung des Enzyms stark abhängig, und zwar fallen das Maximum der Bildung und der Wirksamkeit das Enzyms nahe zusammen. Bei höherer Acidität als $p_H = 2$ machte sich eine zeitliche Zerstörung der Saccharase geltend, während andererseits noch bei $p_H = 6—7$ die B. des Enzyms etwa 90% der bei optimaler Acidität beobachteten betrug. Die p_H-Bestimmung wurde elektrometrisch nach der Methode von SÖRENSEN-MICHAELIS vorgenommen. Der Saccharasegehalt wird bei frischer, lebender Hefe durch mehrstündiges Auswaschen mit Leitungswasser von 10° nicht geändert. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 23. 32 Seiten. 6/11. [23/4.*] 1919. Sep. v. Vf. Stockholm.) GÜNTHER.

Harold Raistrick, *Untersuchungen über das Ringspaltungsvermögen der Bakterien.* Teil I. *Eine quantitative Untersuchung der aeroben Zerlegung von Histidin durch Bakterien.* (Bericht an das Medical Research Committee.) In einer Lsg. von von 0,2% Histidin in RINGERscher Lsg. wurden in waschflaschenartig gestalteten Kolben *Paratyphusbacillus A* u. *B*, *Bac. faecalis alkaligenes*, *Bac. pyocyaneus* und *Bac. proteus vulgaris* gezüchtet. Durch Best. von Gesamt-N, NH_3-N und Aminosäure-N ließ sich Art und Grad der Umsetzung berechnen. Für Proteus ergab sich B. von NH_3 lediglich aus dem N der Seitenkette, so daß diesem Organismus

wahrscheinlich die Fähigkeit der Aufspaltung des Imidazolringes fehlt. Alle anderen untersuchten Arten bildeten dagegen sowohl aus dem Seitenketten-N als aus Kern-N NH_3. (Biochemical Journ. **13**. 446—58. Dez. [10/11.] 1919. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Leslie Herbert Lampitt, *Stickstoffstoffwechsel bei Saccharomyces cerevisiae.* I. Untersuchung der Faktoren, welche die Assimilation von Stickstoff aus Aminosäuren durch Hefe beeinflussen. Die EHRLICHsche Theorie der B. von Alkoholen aus Aminosäuren bei der Gärung wurde durch quantitative Verss. mit *Leucin* und *Asparagin* bestätigt. Ein Überschuß an Hefe bedingt die Entfernung der größten Gesamtmenge N. Während aktiver Gärung ist die Menge des von der einzelnen Zelle assimilierten N um so größer, je größer der Vermehrungskoeffizient ist. Lebhafte Vermehrung kann zu einer Erniedrigung des N-Koeffizienten auch bei Ggw. von viel verwertbarem N führen. Der endgültige N-Koeffizient ist vom Anfangskoeffizienten unabhängig und strebt zu einem für alle Vermehrungsbedingungen konstanten Werte hin. — II. Mechanismus der Extraktion von Stickstoff aus Aminosäuren durch Hefe. Die EFFRONTsche *Amidase* erzeugt aus *Asparagin* nicht nur, wie schon durch ihn festgestellt, eine flüchtige Säure, sondern auch eine nichtflüchtige, wahrscheinlich *Äpfelsäure.* Äpfelsäure als solche wird von Hefe nicht angegriffen, ihr NH_4-Salz dagegen bei der Gärung vollständig unter B. von A. zerstört. *Propionsäure,* die nach EFFRONT bei obiger Rk. entsteht, ist nicht vergärbar, ihr NH_4-Salz nur schwer.

III. Einfluß der verwertbaren Aminosäuren und des Zuckers auf die N-Assimilation der Hefe. Die Fermenttätigkeit ist von wesentlicher Bedeutung für die Assimilation. Beide Wrkgg. gehen nicht parallel, aber jene regt diese an, die dann weiter vor sich gehen kann, nachdem die zymatische Tätigkeit beendet ist. Bei übermäßiger Stärke der letzteren kann die N-Assimilation gering sein. — IV. Anscheinende Ausscheidung von Stickstoff durch die Hefe. Als „N-Ausscheidung" wurde die während der Gärung ständig vor sich gehende Abgabe von N seitens der Hefe an die Fl. bezeichnet. Diese Abgabe ging in einzelnen Fällen bis zu 33% des Hefe-N; bei noch größerem Verlust trat Erschöpfung der Zelle ein. Diese Ausscheidung hängt vom Leben der Zelle ab und geht auch bei N-Assimilation vor sich. Die dabei ausgeschiedenen Stoffe können von der Hefe unter geeigneten Bedingungen als N-Quelle benutzt werden. Vermehrung des für die Gärung verwertbaren Zuckers steigert die Geschwindigkeit der Ausscheidung, besonders in den Grenzen von 1—5%. Zymatische Tätigkeit ist dafür erforderlich, doch gehen beide nicht parallel; auch hört die N-Ausscheidung nicht sofort mit Erlöschen der zymatischen Tätigkeit auf. (Biochemical Journ. **13**. 459—86. Dez. [14/11.] 1919. Univ. von Birmingham, Dep. of Chem. of Fermentation.) SPIEGEL.

H. v. Euler und **N. Florell**, *Über das Verhalten einiger Farbstoffe zu Hefezellen.* Farbstoffe werden von lebender Hefe in zweifacher Weise gebunden. Erstens können die Farbstoffe in die Zelle eindringen u. darin chemisch gebunden oder durch ihre Löslichkeit nach dem Verteilungssatze festgehalten werden. In diesem Falle verscheinen die Zellen in der Regel bei mikroskopischer Beobachtung getärbt. Zuweilen können Farbstoffe an der Zelloberfläche durch Rk. mit den Eiweißstoffen daselbst oder durch Adsorption festgehalten werden. Im auffallenden Lichte erscheinen die Zellen dann gefärbt, doch ist die Farbschicht oft so dünn, daß die Zellen im durchfallenden Lichte bei mikroskopischer Beobachtung farblos erscheinen. Die Oberflächenadsorption ist bei den untersuchten Farbstoffen und Hefen häufiger aufgetreten als das Eindringen in die Zelle; oftmals tritt beides gleichzeitig auf. Die Größe der Adsorption ist von der Vorbehandlung der lebenden Hefe, besonders vom Waschen derselben, stark abhängig. Das Eindringen des

Farbstoffs in die Zelle und die Oberflächenadsorption sind nicht nur von der Konz. des Farbstoffs und der Temp., sondern auch von der Acidität (dem p_H-Werte) der Lösung abhängig. Ferner wird die Farbstoffaufnahme durch die Gärtätigkeit der Hefe, also durch die gleichzeitige Anwesenheit eines gärfähigen Zuckers beeinflußt, ähnlich wie dies für die Aufnahme von Giften, wie Cyclamin und Toluol festgestellt ist. Wenn man unter Vitalfärbung eine Farbstoffaufnahme ins Innere der Zelle ohne Schädigung der Gärkraft, also ohne Giftwrkg. versteht, so geben die mitgeteilten Verss. mit Chrysoidin, Janusblau, Ponceau 3 R u. Methylenblau keine sichere Stütze für die Möglichkeit einer Vitalfärbung bei Mikroorganismen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 18. 27 Seiten. 31/3. 1919. [13/11.* 1918.] Sep. v. Vf. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) GÜNTHER.

H. v. Euler und **S. Heintze**, *Über die p_H-Empfindlichkeit der Hefegärung.* Vff. haben die Aciditätsempfindlichkeit einer Oberhefe endgültig festgestellt. Die Gärung wurde in der Mehrzahl der Fälle volumetrisch verfolgt, indem die in Erlenmeyerkölbchen entwickelte CO_2 durch Capillarröhren in fein graduierte Gasbüretten übergeleitet und daselbst über Hg gemessen wurde. Die elektrometrischen Bestst. geschahen nach SÖRENSEN u. MICHAELIS. Die Unters. bezieht sich auf die Oberhefe S B II aus Stockholm Södra Jästfabrik. Die Acidität wurde durch HCl, Eg., Oxalsäure und Chromsäure — meistens mit Natriumphosphat als Puffersubstanz — hergestellt. Eine spezifische Giftwrkg. der Oxalsäure konnte bei den untersuchten Konzz. — bis 0,025-n. — nicht festgestellt werden. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 21. 21 Seiten. 7/11. 12/3.*] 1919. Sep. v. Vf. Stockholm.) GÜNTHER.

René van Saceghem, *Der epizootische Abort im belgischen Kongo.* Vf. fand den von BRUYNOGHE (C. r. soc. de biologie **82**. 954; C. **1919**. III. 724) gefundenen Bacillus im Magen, in Milz, Leber, Lungen des Fötus und in seinen Häuten. Der Uterus und die Vagina der infizierten Eselinnen enthalten große Mengen der sehr kleinen und beweglichen Bacillen. Ihr Serum agglutiniert ihn. Für Stuten ist er nicht pathogen. (C. r. soc. de biologie **83**. 187—88. 21/2.) JOACHIMOGLU.

Harold Raistrick und **Anne Barbara Clark**, *Über den Mechanismus der Oxalsäurebildung durch Aspergillus niger.* (Bericht an das Medical Research Committee.) Bei Züchtung des Aspergillus in künstlichen Nährböden mit Salzen verschiedener organischer Säuren als alleinigen C-Quellen ergab sich folgendes: Zweibasische Säuren mit 4 C-Atomen (Bernstein-, Fumar-, Äpfel- und Weinsäure) zeitigten gutes Wachstum und gute Ausbeuten an $H_2C_2O_4$, einbasische (Butter-, Isobutter-, β-Oxybutter- und Oxyisobuttersäure) dagegen fast gar kein Wachstum und keine B. von $H_2C_2O_4$. Säuren mit 3 C (Milch-, Brenztrauben, Glycerin-, Malon- u. Propionsäure) ergaben im ganzen bemerkenswert gutes Wachstum, aber gar keine oder nur sehr wenig $H_2C_2O_4$. Essigsäure gab gutes Wachstum und gute Ausbeute an $H_2C_2O_4$, während diese bei Glykolsäure, Glyoxylsäure und Ameisensäure trotz guten Wachstums nicht gebildet wurde.

Vff. entwerfen auf Grund dieser Ergebnisse ein Schema für den Abbau von *Zucker* zu Oxalsäure mit intermediärer B. von *β,δ-Diketoadipinsäure.* Diese soll hydrolytisch in *Essigsäure* und *Oxalessigsäure* zerfallen, letztere weiterhin in Oxalsäure u. Essigsäure, welche ihrerseits in jedem Falle zu Oxalsäure oxydiert wird. — Auch die B. von *Citronensäure* und *Fumarsäure* aus Zucker durch gewisse Aspergillusarten könnte durch intermediäre B. von Oxalessigsäure gedeutet werden. (Biochemical Journ. **13**. 329—44. Dez. [4/9.] 1919. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

A. H. Pfund, *Die Farben der Perlmutter.* Die Perlmutterfarben sind auf zwei Ursachen zurückzuführen, nämlich auf die Beugung des Lichtes infolge der Gitterstruktur des Randes der aufeinanderfolgenden Schichten der Perlmutterschale, und

dann auf die Interferenz des Lichtes infolge seiner Reflexion an sehr vielen parallelen Schichten von fast gleicher Dicke. Die Unters. der Beugung konnte mittels Celluloidkopien ausgeführt werden, die hergestellt wurden, indem eine Celluloidlsg. in Amylacetat auf die Oberfläche der Perlmutterschale gegossen, nach dem Verdunsten des Amylacetats abgezogen und 20 Minuten in W. getaucht wurde. Diese Kopien oder „Replicas" wurden dann mikroskopisch untersucht. Interferenzmessungen wurden im Infraroten ausgeführt. Aus diesen Messungen konnte die Dicke der Schichten in der Perlmutter zu 0,4—0,6 μ berechnet werden. (Journ. Franklin Inst. **183**. 453—64. April [Januar] 1917. John Hopkins Univ.) J. Meyer.

Richard Elmhirst und **John Smith Sharpe**, *Über die Farben zweier Meeresanemonen, Actinia equina und Anemonia sulcata.* Im ersten Teil beschreibt **Elmhirst** die äußeren Verhältnisse der beiden Arten. Die Intensität der Färbung wechselt mit der Belichtung, auch kann bei den Individuen Farbenwechsel eintreten; die angenommene Färbung wird vererbt. Eine gegebene Varietät kann sich in geeigneter Umgebung festsetzen; soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, kann dabei ein Farbton ebenso gut zum Erfolge führen, wie der andere. Der Färbung scheint eine besondere physiologische Bedeutung als Lichtschutz zuzukommen.

Chemischer Teil von **Sharpe**. Die spektroskopischen, fluoroskopischen und photochemischen Unterss. führen zu folgenden Schlüssen: 1. Actinia equina: Die roten und braunen Farbstoffe dieser Anemonen, deren Farbe vielleicht mit Wrkg. von Säure oder Alkali zusammenhängt, scheinen als optische Sensibilisatoren zu wirken, die aktiven Sauerstoff zur Ausnutzung mittels Atmungspigments erzeugen. Mittels des Rotschutzes in der Lage der Maximalabsorption des Chlorophylls wirken sie als chemische Sensibilisatoren. Es besteht ferner Grund zu der Annahme, daß die Tiere die blauen und wahrscheinlich auch die violetten Strahlen ausnutzen können. — 2. Anemonia sulcata enthält keinen Hämoglobinabkömmlung, aber kleine Algen längs der Innenseite der Tentakeln und Mesenterien, die eine chlorophyllartige Substanz enthalten. Nach deren großer Ähnlichkeit mit dem Chlorophyll der grünen Blätter ist anzunehmen, daß die Wrkg. des Lichtes auf sie im wesentlichen die gleiche ist, nämlich die einer optischen u. chemischen Sensibilisierung. Demgemäß würden die Algen dem Tiere bei Bedarf aktiven Sauerstoff zur Verfügung stellen. (Biochemical Journ. **14**. 48—57. 2 Tafeln. Febr. 1920. [24/12. 1919.] Millport, Marine Biolog. Station. Univ. of Glasgow, Dep. of Physiol.) Spiegel.

A. A. Hijmans van den Bergh und **P. Muller**, *Über das Serumlipochrom.* (I. Mitteilung.) In einer früheren Mitteilung (Hijmans van den Bergh u. Snapper, Dtsch. Arch. f. klin. Med. **110**. 540) ist bereits mitgeteilt worden, daß n. menschliches Blutserum zwei Farbstoffe, Bilirubin und ein Lipochrom, enthält, und daß das Lipochrom des Menschen und dasjenige der Kuh sich gegen A. verschieden verhalten. Behufs näherer Unters. sollte zunächst festgestellt werden, in welche der beiden Gruppen von Carotinoiden im Sinne Willstätters die Farbstoffe aus Möhren, Eidotter, Hühnerserum, Rinder- und Menschenserum einzureihen sind (vgl. auch Palmer, Journ. Biol. Chem. **23**. 261. **27**. 27; C. **1916**. I. 300. **1917**. I. 960.) Zu diesem Zwecke wurden die zu untersuchenden Stoffe mit 96%ig. A., dann mit P.-Ae. behandelt. Auf Zusatz einer passenden Menge W. geht dann das Lipochrom in die PAe.-Schicht, die durch Verseifen der Fette und Niederschlagen des Cholesterins mittels Digitonins gereinigt, dann mit Methylalkohol versetzt wird. Dabei geht *Xanthophyll* in die untere methylalkoh. Schicht über, während *Carotin* in der Bzn.-Schicht bleibt. Auf diesem Wege wurden die Angaben Palmers bestätigt, daß Rinderserum und Möhren nur Carotin enthalten, Eidotter und Hühnerserum Xanthophyll. Menschenserum lieferte je nach der Herkunft von verschiedenen Individuen verschiedene Ergebnisse. Gewöhnlich fand sich ein

Gemenge von Carotin und Xanthophyll, jenes meist erheblich überwiegend; nur einmal wurde mehr Xanthophyll als Carotin, selten ebensoviel gefunden, nicht selten dagegen nur eine sehr geringe Menge von jenem.

Es wurden eigenartige Verhältnisse bzgl. der Ausziehbarkeit der Farbstoffe aus den verschiedenen Materialien festgestellt. So l. sich beispielsweise nach Entwässern mit A. und Ä. in 64%ig. A. das Carotin der Möhren sehr leicht, dasjenige des Rinderserums dagegen fast gar nicht. Aus den Seren geht das Pigment gewöhnlich in Ä. erst dann über, wenn es zuvor mit A. gefällt wurde; ebenso verhält sich der Farbstoff des Rinderserums gegen Bzn. Die PALMERsche Erklärung, daß im Rinderserum der Farbstoff an Eiweiß gebunden sei, kann aus verschiedenen Gründen nicht anerkannt werden. Auch aus kolloidaler Lsg., erhalten durch starkes Verdünnen einer alkoh. Lsg. mit W. und möglichste Vertreibung des A. durch Eindampfen im Vakuum, kann Carotin durch Ä. nicht direkt ausgeschüttelt werden, wohl aber nach Zusatz von wenig A.; das gleiche gilt von kolloidalen Xanthophyllsgg. Wie A. wirken auch geringe Mengen Lauge, ferner verschiedene Salze, besonders von 2- und 3-wertigen Metallen, am besten kolloidales $Al(OH)_3$. Die von WILLSTÄTTER für ähnliche Erscheinungen bei Chlorophyllsgg. gegebene Erklärung, daß die Salze usw. ausflockend wirken und dadurch die anfangs zu kleinen Teilchen des Farbstoffs in größere, durch den Ä. angreifbare verwandeln, kann auch für die Lipochrome gelten, soweit es sich um Wrkg. von Elektrolyten handelt; von den kleinen Mengen A. ist aber nach Meinung der Vff. eine derartige Wrkg. nicht zu erwarten. — Die naheliegende Annahme, daß auch im Rinderserum sich das Carotin in demselben Zustande wie in der künstlich hergestellten kolloiden Lsg. befinde, kann nicht ganz zutreffen, denn bei jenem bewirkte Zusatz der Elektrolyte keine Ausschüttelbarkeit durch Ä.; auch zeigen die nativen Lipochrome ein abweichendes Verhalten gegen die Einw. des Lichtes. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 612—22. 3/3. 1920. [27/12.* 1919.].) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Arthur Weil, *Die Quellung von Rinde und Leitungsbahnen des Großhirns als Funktion ihres chemischen Aufbaues.* Die Lufttrocknung von Nervengewebe bedingt eingreifende Veränderungen der chemischen Struktur, die alle theoretischen, aus Verss. an so präpariertem Material geschlossenen Folgerungen wertlos machen. — Die von den *Lipoiden* nicht zu trennenden anorganischen Bestandteile sind keine Verunreinigungen, sondern bilden mit den Lipoiden einheitliche Körper vom Typus der Adsorptionsverbb., die von Oberflächenkräften abhängen, vielleicht in der Art, daß durch verschiedene elektrische Aufladung der einzelnen Teilchen durch die Ionen der adsorbierten Elektrolyte und des Quellungswassers eine gegenseitige Anziehung erfolgt. Die von HOFMEISTER, PAULI und VON SCHROEDER aufgestellten Formeln für die Quellungsgeschwindigkeit haben keine allgemeine Gültigkeit. Die Quellungsgeschwindigkeit der *Proteine* ist größer als die der untersuchten Lipoide. Mit steigender Temp. nimmt der Quellungsgrad beider zu.

Die Proteine der Ganglienzellen und der Achsenzylinder der Leitungsbahnen haben in bezug auf Elemente u. Aminosäuren gleiche Zus. und sind wahrscheinlich auch strukturisomer. Die im Nervensystem vorhandenen Kombinationen von Eiweiß und Lipoiden bedingen einen hohen Widerstand gegen die künstlich gesteigerten, das Quellungsvermögen schädigenden Einflüsse der wiederholten Quellung u. Entquellung (Hysteresis), also auch gegen die Wrkgg. des steten Wechsels des Quellungsgrades während des Lebens. — Der geringere Wassergehalt der Leitungsbahnen wird bedingt durch die größere quellungshemmende Wrkg. extrahierbarer, in W. l. Bestandteile auf die weiße Substanz und durch den größeren Gehalt an in Bzl. l.

Lipoiden, die ebenfalls das Wasserbindungsvermögen der Proteine beeinflussen. Die Quellungsgeschwindigkeit der Rinde ist größer als die der Leitungsbahnen, da sie mehr Proteine enthält. — Die Quellung nimmt nicht mit steigender Temp. zu, wie bei den isolierten Proteiden und Lipoiden, sondern erreicht bei etwa 20° ein Maximum, um dann bis etwa 36° wieder zu sinken. Diese Erscheinung dient zur Erklärung des Richtungsumschlages der Thermoströme im Nerven bei Tempp. über 20°. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 21—49. 28/2. 1920. [23/8. 1919.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Martin Gildemeister und **Richard Kaufhold**, *Über das elektrische Leitungsvermögen der überlebenden menschlichen Haut.* Bei lebensfrischen Leichen wurde der Leitungswiderstand für 110—120 Volt Gleichspannung bestimmt und nach dem OHMschen Gesetz der Widerstand berechnet. Es wurde gefunden:

	bei 110 Volt	bei 220 Volt
Hand zu Hand	1700—1500 Ohm	1700—1860 Ohm
Hand zu Fuß	1320—3140 „	1370—2200 „
Fuß zu Fuß	1300—4400 „	1000—1860 „

Da die tödliche Stromstärke nach BORUTTAU bei Gleichstrom auf 4—500 Milliampere zu schätzen ist, so muß man, um die durch zufällige Berührungen elektrischer Leitungen zustande kommenden Schädigungen zu erklären, wahrscheinlich annehmen, daß die Stromstärke unmittelbar nach Stromschluß viel höher ist als einige Sekunden danach, wie sie sich aus obigen Messungen ergeben würde. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 154—58. 18/2. 1920. [18/9. 1919.] Berlin, Physikal. Abt. Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

August Krogh, *Studien über Tracheenrespiration. II. Über Gasdiffusion in den Tracheen.* Der Respirationsmechanismus der *Tracheaten*, Insekten, welche ein aus chitinbekleideten Röhren bestehendes *Tracheensystem* haben, werden studiert, weil befriedigende Erklärung bisher fehlt. Die pro Sekunde eindiffundierende Sauerstoffmenge S berechnet sich aus der Druckdifferenz $(p-p_1)$, dem Querschnitt a, der Röhrenlänge l der Tracheen nach der Formel: $S = K\frac{(p-p_1)\cdot a}{l}$, worin die Konstante K für O_2 u. gewöhnliche Temp. unter den gewählten Einheiten = 0,18 ist. Nach dem Ergebnis direkter Messungen beruht die Tracheenatmung in den feineren u. feinsten Tracheenzweigen im wesentlichen auf Gasdiffusion. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 95—112. 28/2. 1920. [3/9. 1919.] Kopenhagen, Zoophysiol. Univ.-Lab.) ARON.

August Krogh, *Studien über Tracheenrespiration. III. Die Kombination von mechanischer Ventilation mit Gasdiffusion nach Versuchen an Dytiscuslarven.* (II. vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 95; vorst. Ref.) Im Gegensatz zu den in der vorangehenden Mitteilung behandelten, haben die Insekten mit mechanischer Respiration auch Respirationstracheen, welche leicht kompressibel sind. Das Volumen dieser Respirationstracheen wird bei Dytiscuslarven zu 66% des Totalvolumens gefunden; aus diesen werden durch die n. Respirationsbewegungen jedesmal $^2/_3$ ihres Inhaltes exspiriert und wieder inspiriert. Die Respirationsgröße, die Vitalkapazität und die Totalkapazität des Tracheensystems der Dytiscuslarven wird mit Hilfe besonderer Methoden bestimmt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 113 bis 120. 28/2. 1920. [3/9. 1919.] Kopenhagen, Zoophysiol. Univ.-Lab.) ARON.

J. Comandon, *Bewegungen der Leukocyten und einige Taktismen, mittels kinematographischer Registrierung untersucht.* Vf. schildert das benutzte Verf., die danach ermittelten Bewegungen der Leukocyten verschiedener Tiere und des Menschen, den Einfluß der Temp. und des Lichtes auf diese Bewegungen, schließlich die „Taktismen“ durch Stärke und Kohle (vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1171; C. **1920**. I. 399.) (Ann. Inst. Pasteur **34**. 1—24. Jan.) SPIEGEL.

Léon Müller, *Der Entstehungsort der hämolytischen Antikörper.* Die Milz, das Darmnetz, das Knochenmark oder die Schilddrüse von Meerschweinchen, die mit Hammelblutkörperchen behandelt waren, wurden in die Bauchhöhle n. Tiere eingesetzt. In der Hauptsache konnte nur durch das Darmnetz und die Milz eine Übertragung der hämolytischen Antikörper nachgewiesen werden. Es kann sich um eine wirkliche Sekretion von Antikörpern aus den transplantierten Organen oder um eine einfache Resorption von darin vorgebildeten Antikörpern handeln. (C. r. soc. de biologie **83**. 203—4. 21/2.) Joachimoglu.

Annie Homer, *Über die Vereinigung der Antitoxine mit den Proteinen des Pferdeserums.* Aus den %ig. Verlusten an Antitoxin bei den üblichen Konzentrationsverff. und aus besonderen Verss. über die Fällbarkeit der Antitoxine bei verschiedenen Konzz. von Na_2SO_4 geht hervor, daß im unerhitzten Antitetanusserum und -plasma die Vereinigung der Antitoxine mit den Eiweißkörpern der Euglobulin-Pseudoglobulinzone in erheblicherem Grade vorliegt als bei Diphtherieserum und -plasma. Bei Antidysenterie- und Antimeningitisplasma machen die %ig. Mengen der bei Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ohne und nach Erhitzen der Plasmen ausgefällten Antitoxinmengen wahrscheinlich, daß die Hauptmenge der Antitoxine mit den Euglobulin- und den Euglobulin-Pseudoglobulinfraktionen der Eiweißkörper verknüpft ist. (Biochemical Journ. **14**. 42—45. Febr. 1920. [12/12. 1919.].) Spiegel.

A. Raphael, *Untersuchungen über den Pneumococcus.* 9. Mitteilung. *Immunität gegen den Pneumococcus.* Die Unterss. zeigen, daß die verschiedenen Pneumokokkenstämme bzgl. immunisatorischer Wrkg. bei aktiver wie bei passiver Immunisierung nicht gleichwertig sind. Für Herst. eines Antipneumokokkenserums muß zunächst eine Auswahl des Antigens unter Ausschaltung aller virulenzlosen und schwachvirulenten Keime erfolgen, dann der Reichtum der virulenten Stämme durch aktive Immunisierungsverss. am Kaninchen geprüft werden. (Ann. Inst. Pasteur **34**. 25—32. Jan.) Spiegel.

Felix Terrien, Robert Debré und **Jean Paraf**, *Experimentelle Untersuchung über die Antigonokokkenserotherapie.* Die durch Injektion von Gonokokken in die vordere Augenkammer des Kaninchens erzeugbare Ophthalmie (vgl. Debré und Paraf, C. r. soc. de biologie **75**. 512. 556. **76**. 88) wurde eingehender untersucht; ferner wurde ihre Beeinflussung durch das von Nicolle (vgl. Nicolle, Jouan und Debains, Ann. Inst. Pasteur **33**. 261; C. **1919**. III. 242) hergestellte Serum geprüft. Die Injektion von 0,3 ccm dieses Serums in die Augenkammer 24 Stdn. nach der Infektion vermindert die Schwere der Erscheinungen, beschleunigt die Heilung und macht sie vollständiger, während intramuskuläre, intravenöse und intrakonjunktivale Einspritzungen, ebenso wie solche von Antimeningokokken- und Antidiphtherieserum, wirkungslos bleiben. Prophylaktischer Wert des Serums ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. (Ann. Inst. Pasteur **34**. 33—50. Jan.) Spiegel.

A. Besredka, *Über die Wirkung der Sera durch den Atmungsweg.* In die Luftröhre von Kaninchen oder Meerschweinchen eingeführte Sera werden in großen Mengen absorbiert und sind bei n. Tieren völlig unschädlich, während sie bei sensibilisierten Tieren tödliche anaphylaktische Erscheinungen hervorrufen können; diese sind umso leichter zu vermeiden, je mehr die Konsistenz des auf diesem Wege beigebrachten Serums sich dem festen Zustande nähert (Sirupkonsistenz). Vf. glaubt daher, dem neuen Wege für Serotherapie am Menschen den Vorzug geben zu sollen. (Ann. Inst. Pasteur **34**. 51—54. Jan.) Spiegel.

L. Rénon und **R. Mignot**, *Serotherapie auf dem Atmungswege beim Menschen.* Im Anschlusse an die Unterss. von Besredka an Tieren (Ann. Inst. Pasteur **34**. 51; vorst. Ref.) hat Vf. entsprechende Verss. an Menschen angestellt, die zur Fortsetzung ermutigen, da die Injektionen auf diesem Wege gut vertragen wurden. (C. r. soc. de biologie **83**. 209—10. 28/2.*) Spiegel.

Alexander Strubell, *Zur Serumbehandlung der Tuberkulose.* Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung ist bereits an anderer Stelle (Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 753. 833. **41**. 1. 97; C. **1919**. III. 1077. **1920**. I. 49. 275. 514) veröffentlicht. (Münch. med. Wchschr. **67**. 120—24. 30/1. Dresden, Abt. f. Vaccinetherapie d. Tierärztl. Hochschule.) SPIEGEL.

John Smith Sharpe, *Der Guanidingehalt der Faeces bei idiopathischer Tetanie.* Gewisse Tatsachen weisen auf die Möglichkeit eines Zusammenhangs der Krankheitserscheinungen mit der Absorption von Guanidin aus dem Darm hin. Vf. fand den Gehalt frischer Faeces an *Dimethylguanidin* in vier Fällen leidender Kinder von 1—2 Jahren zu 0,070—0,080%, bei n. Kindern gleichen Alters von geringen Spuren bis 0,028%. Die tägliche Ausscheidung von Dimethylguanidin auf diesem Wege beträgt danach bei den erkrankten Kindern durchschnittlich 0,018 g. (Biochemical Journ. **14**. 46—47. Febr. 1920. [22/12. 1919.] Univ. of Glasgow, Dep. of Physiol.) SPIEGEL.

F. Bibliographie.

Arndt, K., Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. Allgemeinverständlich dargestellt. 3. Auflage. Dresden 1919. 8. 53 SS. Mark 3.

Bauer, H., Chemie der Kohlenstoffverbindungen. (4 Teile.) Tl. 1: Aliphatische Verbindungen. 3. Auflage. Berlin 1919. 12. 132 SS. Jeder Teil Mark 1,25.

Bayliss, W. M., The Nature of Enzyme Action. London 1919. 8. VI and 190 pg. cloth. (7 s. 6 d.)

Chwolson, O. D., Lehrbuch der Physik. Übersetzt von H. PFLAUM, E. BERG u. a. (4 Bände.) Bd. II. Abteilung 1: Lehre vom Schall. Braunschweig 1919. gr. 8. IX u. 154 SS. mit 96 Figuren. Mark 7.

Band I (Mechanik; Lehre von den Gasen, Flüssigkeiten u. festen Körpern). 2. Aufl. 2 Abteilungen. 1918. 406 u. 434 SS. mit 368 Figg. Mark 25,60; Bd. II. Abteil 2 (strahlende Energie). 2. Aufl. in Vorbereitung. — Ferner erschienen in 1. Aufl.: Bd. III (Wärme). 1905. 999 SS. mit 259 Figg. Mark 16. — Bd. IV (Elektrizität). (1. Hälfte.) 1908. 927 SS. mit 336 Figg. Mark 16; 2. Hälfte. Teil 1. 1913. 446 SS. mit 114 Figg. Mark 7,50.

Classen, A., Handbuch der Analytischen Chemie. 7., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Qualitative Analyse. Stuttgart 1919. 8. XI und 341 SS. Mark 20.

Davies, G. M., The Ores. London 1919. 8. cloth. (3 s. 6 d.)

Denigès, G., Leçons d'analyse qualitative sur les Eléments Métalloides et leurs principaux dérivés. Paris 1919. 8. (Fr. 7,50.)

Dornblüth, O., Die Arzneimittel der heutigen Medizin. 12. Auflage, bearbeitet von **C. Bachem**. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 515 SS. Gebunden. Mark 17.

Gärtner, A., Leitfaden der Hygiene. Für Studierende, Ärzte, Ingenieure usw. 8. Auflage. Berlin 1920. gr. 8. XVI u. 694 SS. mit 214 Figg. Mark 24.

Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers. 14. Auflage. Berlin 1919. gr. 8. XII u. 368 SS. mit 95 Figg. Halbleinenband. Mark 16.

Grätz, L., Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung. 2., vermehrte Auflage. Stuttgart 1920. 8. VIII u. 92 SS. mit 30 Figg. Mark 3,50.

Grimsehl, E., Lehrbuch der Physik. Zum Gebrauch beim Unterricht, bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. 4. Auflage, bearbeitet von **W. Hillers** u. **H. Starke**. (2 Bände.) Bd. I: Mechanik, Wärmelehre, Akustik u. Optik. Leipzig 1920. gr. 8. XVI u. 1011 SS. mit 1 Bildnis, 2 colorierten Tafeln u. 1063 Figg. Mark 16,50.

Hoffmann, M. K., Lexikon der Anorganischen Verbindungen. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins

deutscher Chemiker. Band I (Einleitung und Teil I—V: Wasserstoff bis Bor, Nr. 1—55). Lieferung 28—33 (Zinn—Bor, Nr. 39—55. Leipzig 1919. Lex. 8. SS. 1427—1643. Subskriptionspreis Mark 24.

Hoffmann, M. K., Dasselbe. Band III (Rechentafel, Register usw.). Lieferung 2 u. 3. Leipzig 1919. Lex. 8. SS. I—IV u. 73—163. Subskriptionspreis Mark 8.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1914—1919. 1643, 1291 u. 167 SS. Mark 320, gebunden Mark 360.

Kisskalt, K., und **Hartmann, M.**, Praktikum der Bakteriologie u. Protozoologie. 4., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Bakteriologie, von **Kisskalt**. Jena 1920. gr. 8. VI u. 130 SS. mit 54 Figg. Mark 8.

Lampa, A., Lehrbuch der Physik zum Gebrauche für Studierende. 2. Ausgabe. Wien 1919. gr. 8. VIII u. 565 SS. mit 293 Figg. Pappband. Mark 20.

Lang, R., Experimentalphysik. Teil 1: Mechanik fester, flüssiger und gasförmiger Körper. 2. Auflage. Berlin 1919. 12. 148 SS. mit 123 Figg. Jeder Teil Mark 1,25.

Teil 2 u. 3 (Wellenlehre u. Akustik; Wärmelehre). 1913—1919. 96 und 98 SS. mit Figg.

Ledebur, A., Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. 5., umgearbeitete und erweiterte Auflage, bearbeitet von **O. Bauer**. Berlin 1919. gr. 8. VI u. 245 SS. mit 115 Figg. Mark 20.

Lenhartz, H., Mikroskopie u. Chemie am Krankenbett. 9., umgearbeitete u. vermehrte Auflage von **E. Meyer**. Berlin 1919. 8. XVII u. 440 SS. mit 1 Spektraltafel u. 168 z. T. farbigen Figuren. Leinenband. Mark 25.

Lommel, L. v., Lehrbuch der Experimentalphysik. 26. Auflage, herausgegeben von **W. König**. Leipzig 1920. gr. 8. XII u. 688 SS. mit Spektraltafel und 456 Figg. Gebunden. Mark 22,50.

Nernst, W., und **Schönflies, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 9. Auflage. München 1919. gr. 8. XII u. 445 SS. mit 85 Figg. Mark 15,50.

Ostwald, W., Grundriß der Kolloidchemie. 5. Auflage (unveränderter Abdruck der 4. Aufl.). 1. Hälfte. Dresden 1919. gr. 8. VI u. 330 SS. mit Tafeln u. Figuren. Mark 16.

— Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. 4. Auflage. Dresden 1919. gr. 8. XII u. 223 SS. mit 33 Figg. Pappband. Mark 9.

Perrin, J., Die Atome. Deutsch herausgegeben von **A. Lottermoser**. 2. Auflage. Dresden 1920. 8. XX u. 196 SS. mit 13 Figg. Mark 9.

Santesson, C. G., Kort Lärobok i allmän Farmakologi för Medicine Studerande. Stockholm 1919. X u. 81 pg. (Kr. 5,50.)

Schlömilch, O., Fünfstellige logarithmische und trigonometrische Tafeln. Große Ausgabe mit Anhang chemischer und physikalischer Konstanten, revidiert von **K. Scheel**. 7. Auflage. Braunschweig 1919. kl. 8. XXVI u. 186 SS. Mark 2,40.

Schubert, M., Die Praxis der Papierfabrikation. 2., vermehrte Auflage, von **E. Müller**. Berlin 1919. gr. 8. VIII u. 600 SS. mit 6 Tafeln u. 158 Figg. Mark 30.

Schulz, H., Die Polarisationsapparate u. ihre Verwendung. Unter Mitwirkung von **A. Gleichen**. Stuttgart 1919. gr. 8. VIII u. 122 SS. mit 30 Figg. Mark 7.

Sommerfeld, A., Atombau u. Spektrallinien. Braunschweig 1919. gr. 8. X und 550 SS. mit 103 Figg. Mark 25.

Schluß der Redaktion: den 12. April 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 19. (Wiss. Teil.) 12. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edgar F. Smith, *Die amerikanische Geistestätigkeit in der Chemie.* Eine Besprechung des Einflusses von JOHN PRIESTLEY (1794) und seiner Schüler auf die Forschertätigkeit in chemischer Wissenschaft und Technik. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 405—10. 1/5. 1919. Philadelphia, Univ. für Pennsylvania.) GRIMME.

Alfred Czapski, *Heinrich Fresenius †.* Nachruf auf den verstorbenen Gelehrten. (Chem.-Ztg. **44**. 193. 4/3.) GRIMME.

Carleton Ellis und **A. A. Wells**, *Das ultraviolette Licht in der Chemie. Einige weitere Untersuchungen der Absorptionsspektra einiger primärer Alkohole. Absorptionsspektra der in der Zuckerbäckerei verwandten Farben und Farbstoffe.* (Vgl. Chem. Engineer **27**. 49; C. **1919**. IV. 587.) Zusammenfassende Darst. der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten von MASSOL und FAUCON im Jahre 1912—1913, sowie der Ergebnisse auf dem Gebiete der Bleichung der Farbstoffe durch Absorption, Absorptionsprüfung des Blutes u. des Oxyhämoglobins. (Chem. Engineer **27**. 73—74. März 1919.) PFLÜCKE.

W. T. David, *Die Berechnung der bei Gasexplosionen emittierten Strahlung aus Druck-Zeitkurven.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **38**. 492; C. **1920**. I. 60.) Die Gasgemische wurden in einem gußeisernen zylindrischen Gefäß von 30 cm Durchmesser und 30 cm Länge explodiert. Die Drucke während der Explosion und der nachfolgenden Kühlungsperiode wurden mittels eines optischen Indicators ermittelt, der auf einen rotierenden photographischen Film einen Lichtstrahl warf. Die Strahlung wurde mit Hilfe eines Pt-Bolometers in Verb. mit einem Galvanometer gemessen. Das Bolometer wurde durch einen Fluoritschirm gegen die h. Gasmischung isoliert, wobei etwa 95% der Strahlung durchgelassen werden. Die Ausstrahlung erreicht kurz vor dem Drucke ihr Maximum. Die Maximalemission wurde formelmäßig mit dem Maximaldruck oder der Maximaltemp. in Beziehung gesetzt und auch an andere Eigentümlichkeiten der Druck-Zeitkurven angeknüpft. Die erhaltenen Beziehungen lassen sich in einem ziemlich weiten Gebiete von Mischungsverhältnissen (Luft und Kohlengas), D.- und Volumenverhältnissen anwenden. Auf mehr als 10 bis 20% Genauigkeit macht Vf. keinen Anspruch. Doch ist auch das für die Berechnung von Gasmaschinen von praktischem Interesse. (Philos. Magazine [6] **39**. 66—83. Januar.) BYK.

W. T. David, *Eine Analyse der bei Gasexplosionen emittierten Strahlung.* (Vgl. DAVID, Philos. Magazine [6] **39**. 66; vorst. Ref.) Die Strahlung wurde bolometrisch nach Durchgang durch Fluorit-, Quarz- und Glasplatten gemessen. Das Emissionsspektrum einer explodierenden Mischung von *Kohlengas* und *Luft* ist wahrscheinlich demjenigen einer Bunsenflamme ähnlich; jedenfalls besteht sein wichtigster Teil aus zwei Banden bei 2,8 μ und 4,4 μ. Dagegen emittiert das H_2-Spektrum nur die Bande 2,8 μ. Unterhalb 1400° scheint allerdings auch bei H_2 eine langwelligere Strahlung eine Rolle zu spielen. In den Kohlengas-Luftgemischen sinkt das Verhältnis der Energie in der Bande 2,8 μ zur Gesamtenergie in dem Maße, wie die Temp. abnimmt. Bei 1200° nimmt die genannte Bande rasch ab und ist bei 1000° fast verschwunden. Der Energieverlust durch Strahlung in Prozenten der Verbrennungswärme bei Kohlengas-Luftgemischen wechselt für Konzentrationsänderungen

zwischen 10 und 15% nicht sehr stark. Die Strahlungsverluste betragen höchstens 25%. Die Strahlung ist zum großen Teil thermischen Ursprungs. Vf. diskutiert, namentlich für die Energie chemischen Ursprungs, auch hier wieder die Energieübertragungen zwischen den einzelnen Freiheitsgraden, ihre Schnelligkeit u. deren Abhängigkeit von der Temp. (Philos. Magazine [6] **39**. 84—95. Januar.) Byk.

F. A. Lindemann, *Bemerkung über die Bedeutung der chemischen Konstante und ihre Beziehung zum Verhalten der Gase bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. Egerton, Philos. Magazine [6] **39**. 1; C. **1920**. I. 665.) Um stimmende Dimensionen für die chemische Konstante zu erhalten, muß man dem Gase bis zum absol. Nullpunkt herab die n. spezifische Wärme zuschreiben. Eine Gasentartung scheint also nicht möglich. Zur Begründung der chemischen Konstanten wird an Stelle der Gasentartung nunmehr eine Beziehung zu den Gesetzen der schwarzen Strahlung gewählt. (Philos. Magazine [6] **39**. 21—25. Januar 1920. [21/9. 1919.] Oxford, Clarendon Lab.) Byk.

D. L. Hammick, *Latente Wärme und Oberflächenenergie II.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **38**. 240; C. **1919**. III. 803). Die Bakkersche Gleichung für die Verdampfungswärme $\lambda = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$, in welcher a die van Waalssche Konstante bedeutet, v_1 das Molekularvolumen der Fl., v_2 dasjenige des Dampfes, wird in der Weise benutzt, daß a als eine Temp.-Funktion angesehen wird, die sich mit Hilfe der Oberflächenenergie berechnen läßt. Allerdings gilt die Gleichung nur für niedrige Tempp. Sofern der Wert von a für übereinstimmende Tempp. in einem festen Verhältnis zu demjenigen bei der kritischen Temp. steht, läßt sich die *Troutonsche Regel* herleiten. Ebenso erhält der Vf. die empirischen Beziehungen zwischen Oberflächenenergie und Verd.-Wärme nach Walden, sowie das Ramsay-Eötvössche Gesetz für den Temp.-Koeffizienten der Oberflächenspannungsenergie. (Philos. Magazine [6] **39**. 32—46. Jan. Winchester, Chem. Lab. des College.) Byk.

G. Rudorf, *Latente Wärme und Oberflächenenergie.* (Vgl. Hammick, Philos. Magazine [6] **39**. 32; vorst. Ref.). Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung, latenter Verdampfungswärme, Molekulardurchmesser und Molekularvolumen stimmt im Falle des A schlechter, als Hammick angenommen hat, da die benutzte Zahl für die Oberflächenspannung keine zuverlässige war. (Philos. Magazine [6] **39**. 238—39. Jan. 1920. [5/11. 1919]. Muswell Hill.) Byk.

Rudolf Mewes, *Prüfung des Gesetzes von Mewes über die Änderung des Raumes der Gase bei Temperaturänderung.* In Fortsetzung seiner früheren Aufsätze (Ztschr. f. Sauerst. u. Stickst.-Ind. **11**. 91; C. **1920**. I. 278) zeigt Vf., daß die bisherigen theoretischen Voraussetzungen, auf denen die Lehre von den vollkommenen oder idealen Gasen beruht, nicht mehr haltbar sind und neuen Vorstellungen Platz machen müssen. Dabei können gerade die Verss., welche die alten Vorstellungen umstürzen, zur Bestätigung der von ihm aufgestellten Zustandsgleichungen dienen.

Entgegen allgemeiner Annahme gilt das Gay-Lussacsche Gesetz für N nur bei gewöhnlichem Luftdruck, nicht aber für abnehmende oder zunehmende Spannungen. Umgekehrt nehmen die Abweichungen des Mewesschen *Aufsummungsgesetzes* mit zunehmender Anfangsspannung stark zu. Vf. behandelt daher die Frage, ob man durch den Einfluß der Oberflächenverdichtung oder den Massenzug diese Abweichungen der Form und Größe nach erklären und als gesetzmäßig nachweisen kann. Das ist tatsächlich der Fall. Je geringer die Spannung ist, auf welche die Gase durch Abkühlung gebracht werden, umso geringer ist auch der Einfluß der Oberflächenverdichtung und der teilweisen Verflüssigung. Aus diesem Grunde kann man aus der Spannungsänderung für die Temperaturabnahme sichere Zahlenwerte für die Dichte der Gase bei tiefen Tempp. erhalten, wie durch genaue,

noch nicht veröffentlichte Messungen des Vfs. festgestellt werden konnte. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **12**. 10—13. Febr. Berlin.) SPLITTGERBER.

G. Bakker, *Die Dicke der Capillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, insbesondere von Kohlensäure.* Auf zwei verschiedenen Wegen leitet Vf. eine thermodynamische Formel zwischen der Oberflächenspannung, der Dicke der Capillarschicht, der absol. Temp. und den Energiedichten der fl. u. dampfförmigen Phase her. Bei CO_2 lassen sich die berechneten Dicken durch zwei unabhängige Verff. kontrollieren, und beide Berechnungen stimmen gut überein. Auch für *Bzl.* und *Ä.* wird die Berechnung der Capillarschicht ausgeführt. (Ann. der Physik [4] **61**. 273—302. 3/2. 1920. [3/9. 1919].) BYK.

B. Anorganische Chemie.

Reginald George Early und **Thomas Martin Lowry**, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats.* I. *Der Erstarrungspunkt und die Übergangstemperaturen.* Das Ammoniumnitrat ist ausgezeichnet durch seine leichte Schmelzbarkeit u. durch die Tatsache, daß es in nicht weniger als 5 krystallinischen Formen existiert, deren Beständigkeitsbereiche durch vier wohldefinierte Übergangstempp. begrenzt sind. Die bisherigen Angaben für die Übergangstempp. schwanken in folgenden Grenzen: *α-Form* (tetragonal) ⟶ —16 bis —18° ⟶ *β-Form* (rhombisch) ⟶ 31—36° ⟶ *γ-Form* (rhombisch oder monosymmetrisch) ⟶ 81—87° ⟶ *δ-Form* (rhomboedrisch oder tetragonal) ⟶ 122,6—127° ⟶ *ε-Form* (kubisch) 165—168° ⟶ Fl. Die Vff. haben diese Punkte neu bestimmt u. geben die Resultate in Tabellen und Kurven ausführlich wieder. Der Erstarrungspunkt des Ammoniumnitrats ist sehr empfindlich gegen den Einfluß von Spuren von Feuchtigkeit; durch sorgfältige Reinigung u. Trocknung konnte er bis auf 169,6° gebracht werden. Der höchste Übergangspunkt ($\delta \longrightarrow \varepsilon$) wurde aus dem Temperaturstillstand beim Erhitzen und Abkühlung einer Suspension des Salzes in einer Fl. von ähnlicher D. zu 125,2° im Mittel bestimmt. Der zweite Übergangspunkt ($\gamma \longrightarrow \delta$) lag, nach derselben Methode bestimmt, bei 84,2° im Mittel. Der niedrigere Übergangspunkt ($\beta \longrightarrow \gamma$) kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, weil die Änderung des Zustandes zu langsam verläuft. Er wurde dilatometrisch bestimmt durch Messung des Umwandlungsbetrages in einem bestimmten Temperaturbereich; da sich die Schnelligkeitskurve als symmetrisch erwies, konnte die Übergangstemp. gefunden werden durch Best. des Mittels von Temperaturpaaren, bei denen die Umwandlung mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung verläuft. Auf diese Weise ergab sich die Umwandlungstemp. zu 32,1°. Die Form der Geschwindigkeitskurve für die Zustandsänderung kann durch die einfache empirische Gleichung;

$$\pm(t - t_0) = k \log_{10} (\sqrt{v} + 1)$$

ausgedrückt werden. Die der Zustandsänderung bei 32,1° entsprechenden Stillstandspunkte stimmen mit dieser Temp. nie überein, weil der Stillstandspunkt durch den Betrag des Temperaturverlustes oder -gewinnes beeinflußt wird. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1387—1404. Dezember [13/10.] 1919. London, GUYS Hospital.) POSNER.

Edgar Newbery, *Die Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Metallelektroden. Eine Kritik an der Veröffentlichung von Harding und Smith* (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1508; C. **1919**. I. 803). (Vgl. folg. Reff.) Der von HARDING u. SMITH aufgestellten Hypothese einer leitenden Übergangsform des *Wasserstoffs* stellt Vf. eine andere Erklärungsweise gegenüber, die sich auf die Annahme der B. einer unbeständigen *Wasserstoffverb.* des okkludierenden Metalls stützt. Aus Arbeiten über Überspannungserscheinungen wird hergeleitet, daß derartige Hydride gute metallische Leiter sind; bei ihrem Zerfall wird also der Wider-

stand des Metalls weiter zunehmen. Die von Harding u. Smith beobachtete typische Versuchskurve ließe sich nach der Hypothese des Vfs. folgendermaßen deuten: Zunächst erfolgt Absorption des H unter B. einer festen Lsg., die einen höheren Widerstand aufweist, als das reine Metall, das in einen schwammartigen Zustand übergeht. Dann findet B. von Hydrid statt, das einen Teil der früher von dem Gas eingenommenen Hohlräume anfüllt und so den Widerstand vermindert. Infolge Abnahme des äußeren Druckes zers. sich das Hydrid spontan, und es entweicht Gas, wodurch das Metall noch schwammiger und sein Widerstand noch mehr erhöht wird. Beim Austreten des Gases nach außen fallen die Wandungen der Hohlräume zusammen, und der Widerstand wird kleiner; durch Anwendung von Druck tritt beides noch mehr in Erscheinung. Bei erneuter Absorption von Gas findet wieder, diesmal rascher, B. von Hydrid usw. statt. Sowohl bei der Lsg. von H, wie bei der B. von Hydrid handelt es sich um die Wrkg. von amorphem oder fl. Pd; die festen Krystalle nehmen an diesen Vorgängen nur geringen oder keinen Anteil. Die Anwendung der Phasenregel auf das vorliegende Problem ist sehr unsicher, da ein höchst heterogenes und nicht im Gleichgewicht befindliches System vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1887—92. Dez. [26/5.] 1919. Manchester. Univ. Electrochem. Lab.) Bugge.

Earle A. Harding und **Donald P. Smith**, *Die Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Metallelektroden. Bemerkungen zur Kritik Newberys.* (Vgl. vorst. und folg. Reff.) Vff. weisen auf verschiedene Schwierigkeiten hin, die sich der Anwendung der Hypothese Newberys auf die eigenen Verss. entgegenstellen. Man müßte beispielsweise dem angeblich entstehenden Hydrid eine größere Vol.-Leitfähigkeit zuschreiben, als dem Metall. Es ist ferner nicht verständlich, warum die B. der nur bei sehr hohen Drucken stabilen Hydride am deutlichsten im ersten Stadium der Okklusion in Erscheinung tritt, wenn die Elektrolyse gerade begonnen hat, u. der Druck des H in der Elektrode verhältnismäßig hoch ist. Auch ergibt sich nicht ohne weiteres aus der Hydridhypothese, daß die B. von Hydriden während der ersten und letzten Stadien vorherrschen muß, während im mittleren Teile des Vorgangs die B. einer festen Lsg. die Hauptsache ist. Durch die Annahme einer mitwirkenden Leitfähigkeit der Hydride wird ferner nicht dem anfänglichen Fallen des Widerstandes Rechnung getragen, wenn man einen vorher der Oxydation unterworfenen Draht zur Kathode macht; ebensowenig dem Nichtvorhandensein dieser Widerstandsabnahme, wenn unoxydierte Drähte benutzt werden. Daß die Tatsache, daß bis zum Sättigungspunkt der Widerstand des Pd durch H-Okklusion beträchtlich erhöht wird, es unwahrscheinlich mache, daß die Zuführung von weiterem H in atomarem Zustand diesen Widerstand herabsetze, ist nach früheren Darlegungen der Vff. kein stichhaltiger Einwand. Auch sei nicht zuzugeben, daß die Wrkg. des zugeführten H nicht das Einzelpotential der Elektrode verändere; die Anhäufung einer Zwischenform innerhalb des Metalles müsse den elektrolytischen Lösungsdruck des H erhöhen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1892—94. Dez. [26/5.] 1919. Princeton, N. J., Univ. Chem. Lab.) Bugge.

Edgar Newbery, *Antwort auf die Bemerkungen von Harding und Smith zur Kritik Newberys.* (Vgl. vorst. und folg. Reff.) Vf. geht auf die Einwände gegen seine Kritik erwidernd ein. Er ist u. a. nicht der Ansicht, die beobachteten Änderungen des elektrischen Widerstandes seien nur erklärbar durch die Annahme, daß die Hydride u. höheren Oxyde einen größeren elektrischen Widerstand haben müßten, als das Metall selbst. Ganz unabhängig von der Hydridhypothese sei ein Elektrostriktionsvorgang anzunehmen, der vor der B. der Hydride eintrete. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1895—97. Dez. [7/10.] 1919. Manchester. Univ. Electrochem. Lab.) Bugge.

Earle A. Harding und **Donald P. Smith**, *Bemerkungen zu Professor New-*

berys Erwiderung. (Vgl. vorst. Reff.) Da bei 25° der durchschnittliche Druckkoeffizient des Widerstandes des Palladiums nur $-0,1887 \times 10^{-5}$ beträgt, müßte die Elektrostriktion, die zur Bewirkung einer Widerstandsänderung von 25% erforderlich wäre, von einer Größenordnung weit über jedem Wert sein, der bei der angewandten geringen Spannung möglich wäre ($<$ 6 Volt). Außerdem müßte der Querschnitt des Drahtes während der Okklusion des H sich verkleinern, während in Wirklichkeit das Gegenteil zutrifft. Vf. wendet sich ferner gegen die von Newbery angenommene Leitfähigkeit des den Draht umgebenden Elektrolyten und hält seine ursprüngliche Erklärungsweise für die einfachste. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1897—98. Dez. [7/10.] 1919. Princeton, N. J. Univ. Chem. Lab.) Bugge.

M. Born, *Über die elektrische Natur der Kohäsionskräfte fester Körper.* (Vgl. Born und Landé, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **20**. 210; C. **1919**. I. 784). Die Berechnung der Kompressibilität der *binären Halogensalze* vom Typus des NaCl wird weitergeführt und auf andere physikalischen Eigenschaften ausgedehnt. Die Beschränkung auf den genannten Salztypus ist nötig, weil sie die reinste Form heteroplaner Verbb. darstellen u. sich daher am ersten rein elektrostatisch ohne Quantentheorie darstellen lassen dürften. Berechnen lassen sich prinzipiell die folgenden Konstanten: eine langwellige ultrarote Eigenfrequenz (Reststrahl), der Beitrag dieser ultraroten Schwingung zur DE., drei Elastizitätskonstanten, bei azentrischen Krystallen eine Konstante der polaren Piezoelektrizität. Wegen der zentrischen Symmetrie fällt die letzte Konstante beim NaCl fort. Auch sind noch weitere Einschränkungen erforderlich, so daß schließlich nur der Reststrahl und zwei Elastizitätskonstanten übrig bleiben. Als unabhängige Veränderliche kommen in Betracht die MM. der beiden Atome und die Gitterkonstante, außerdem der Exponent des Abstoßungsgesetzes, den Vf. nach früheren Ergebnissen gleich 9 setzt. Berechnet man aus den beobachteten Kompressibilitäten für *NaCl*, *NaBr*, *NaJ*, *KCl*, *KJ*, *TlCl*, *TlBr*, *TlJ* den Exponenten, so ergibt sich in der Tat in allen Fällen kein sehr weit von 9 abweichender Wert (7,91—9,8). Die Übereinstimmung bei den Reststrahlen ist weniger gut, was namentlich bei großen Atomvoluminen hervortritt, und was Vf. auf den Umstand schreibt, daß die Theorie streng genommen nur für punktförmige Atome gilt. In einem Anhange werden die Methoden zur Berechnung der elektrischen Wechselwrkgg. zwischen den Atomen auseinandergesetzt. (Ann. der Physik [4] **61**. 87—106. 8/1. [26/7. 1919].) Byk.

P. Wenger und **A. Lubomirski**, *Über die Reduktion von Bariumnitrat durch Wechselstrom.* Die Vff. haben die Reduktion von Bariumnitrat zu Nitrit durch Wechselstrom in bezug auf die Stromstärke, Zeit and Wrkg. verschiedener Elektroden eingehend studiert und kommen zu folgenden Resultaten: Mit steigender Stromstärke nimmt die Reduktion zu, mit Ausnahme bei Verwendung von Hg-Elektroden, welche ihr Maximum bei 0,6 Amp. haben. Die Temp. ist von positivem Einflusse bei Pb-Elektroden, ohne Einfluß bei Elektroden von Cu, Co u. Mg, negativ bei Al u. Zn. Den größten Einfluß haben Hg-Elektroden. Es besteht eine Beziehung zwischen der gebildeten Menge Nitrit und der in Lsg. gegangenen Elektrodensubstanz. Bei dem Lösungsvorgange bemerkt man B. von Suboxyden und Hydraten. Cu, Hg, Cd, Sn geben schwarze Suboxyde, Pb, Zn, Al u. Mg weiße Hydrate, Ni u. Ag einen schwarzen Beschlag aus Oxyd oder fein verteiltem Metall. Es folgt hieraus, daß die B. von Nitrat eine Funktion der Oxydierbarkeit der Elektroden ist, und daß sich folgende Leitsätze formulieren lassen: 1. Die Elektroreduktion durch Wechselstrom ist ausschließlich lokalisiert auf die metallische Oberfläche der Elektroden. — 2. Jede Oberflächenveränderung der Elektrode wirkt verstärkend, bezw. verringernd auf die Rk. — 3. Das infolge der Reduktion von Nitrat in Nitrit freiwerdende O-Atom wird vom Elektrodenmetall gebunden unter B. von Suboxyd, Oxyd oder Hydrat. — 4. Elektroden, eingetaucht in die Nitratlsg.,

geben ohne Strom keine Reduktion. — 5. Es ist erwiesen, daß die während des. Vers. sich abspielenden chemischen Rkk. einen Einfluß auf das Endresultat ausüben. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **1**. 339—42. 15/11. 1919. Genf, Lab. für analyt. Chemie der Univ.) Grimme.

W. Reinders, *Physikalisch-chemische Studien über den Röstprozeß. II. Gleichgewichte im System Blei-Schwefel-Sauerstoff. Bemerkungen über eine Arbeit von R. Schenk und A. Albers.* (I. vgl. Reinders und Goudrian, Ztschr. f. anorg. u allg. Ch. **93**. 213; C. **1916**. I. 285; vgl. ferner Schenk und Rassbach, Metallurgie **4**. 455; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2185. 2947. **41**. 2917; C. **1907**. II. 209. 520. **1908**. II. 1494; Schenk, „Physikal. Chemie der Metalle".) In eingehender Besprechung der Arbeit von Schenk und Albers (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **105**. 145; C. **1919**. III. 8) sucht Vf. nachzuweisen, daß die von diesen Autoren gegebene Darst. der Gleichgewichte, sowie die von ihnen mitgeteilten Verss. falsch sind. Die Ursache ihres Fehlers glaubt Vf. in der falschen Meinung zu finden, daß alle monovarianten Gleichgewichte zwischen den 7 Phasen Pb, PbS, PbO, $PbSO_4$ $PbO \cdot PbSO_4$, $(PbO)_2 \cdot PbSO_4$, $(PbO)_3 \cdot PbSO_4$ und SO_2 und alle Quintupelpunkte auch stabil und der direkten Messung zugänglich sein sollen. Aus dem Lauf der Kurven [$PbS + PbSO_4 + PbO \cdot PbSO_4 + SO_2$] und [$PbS + PbO \cdot PbSO_4 + Pb + SO_2$] berechnet sich nach den Messungen des Vfs. und seines Mitarbeiters der Quintupelpunkt der Phasen Pb, PbS, $PbSO_4$, $PbO \cdot PbSO_4$ und SO_2 zu 1269° und 84 Atm. Druck. Da aber dieser Punkt weit oberhalb der FF. der teilnehmenden festen Phasen liegt, besitzt er keine reelle Bedeutung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 52—62. 11/12. [8/7.] 1919. Delft, Techn. Hochschule.) Groschuff.

Robert Ludwig Mond und **Christian Heberlein**, *Die Chemie der Burgundmischung.* (Vgl. Pickering, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1409; C. **1909**. II. 1205.) Beim Mischen von $CuSO_4$- und Na_2CO_3-Lsgg. entstehen drei verschiedene Cu-Verbb.: unl. basisches Kupfercarbonathydrat, unl. basisches Kupfersulfathydrat und l. basisches Kupfersulfat; die vollständige Umwandlung des $CuSO_4$ in diese Salze tritt ein, wenn auf 1 $CuSO_4$ 0,93 Na_2CO_3 angewendet wird. Definierte basische Salze werden bei der Fällung nicht erhalten, da sich die Zus. mit den Fällungsbedingungen ändert; auch verändern sich die basischen Salze sehr schnell, indem das Carbonat CO_2 verliert, und das l. Sulfat unl. wird. Eine 1%ig. Mischung von 4 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 4,25 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ gibt bei 15° ein basisches Carbonat mit $CuO : CO_2 = 2,2 : 1$ u. ein basisches Sulfat mit $CuO : SO_3 = 15 : 1$, während 9,6% Cu in Lsg. bleiben, und 52,4% CO_2 entweichen; bei höheren Tempp. geht mehr CO_2 fort, bis beim Kochen die gesamte Menge ausgetrieben, und alles Cu in schwarzes CuO verwandelt ist. Wachsende Mengen Na_2CO_3 vermindern die Menge des entstehenden basischen Sulfats und damit die Menge des l. Anteils, da nur das basische Sulfat, nicht aber das Carbonat durch CO_2 gel. wird. Die größte Menge des l. basischen Cu-Sulfats entsteht, wenn 4 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 4,45 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ zusammentreffen, weil dieses Gemisch die größte Menge an freiem CO_2 liefert; größere Mengen Na_2CO_3 binden CO_2 unter B. von Dicarbonat; werden 7,36 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ angewendet, so ist kein CO_2 mehr vorhanden, womit die Menge des l. bas. Sulfats ihr Minimum erreicht. Der bei 15° erzeugte Cu-Nd. enthält adsorbiertes Na_2CO_3 im Verhältnis $CuO : Na_2CO_3 = 74 : 1$. Zu Anfang ist der ganze Cu-Nd. kolloidal; je nach den Bedingungen geht er mehr oder minder schnell in den krystallinischen Zustand über; durch 0,02% Leim wird die Lebensdauer des Gels verlängert. Durch $CuSO_4$, $NaHCO_3$ oder CO_2 wird der Übergang in den krystallinischen Zustand beschleunigt, während Na_2CO_3 den kolloiden begünstigt. Das gel. bas. Cu-Sulfat liegt als Hydrosol vor. Der Kolloidzustand des Nd. wird durch das adsorbierte Na_2CO_3 bedingt, das nach einiger Zeit in Lsg. geht, worauf der Übergang des Kolloids in die Krystalle merkbar wird; gleichzeitig ändert sich

der S-Gehalt des Nd. Der krystallinische Nd. enthält weniger CO_2 als das Kolloid; in einem alten krystallinischen Nd. wurde $CuO : CO_2 = 2,94 : 1$ gefunden. Im ganzen ergibt sich, daß die Chemie der Burgundmischung viel zusammengesetzter ist, als bisher angenommen wurde. Die Natur der kolloiden Lsg., ihre Bildungs- und Umwandlungsbedingungen bedürfen noch weiterer Unters.; auch die Wrkg. kleiner Leimmengen weist auf die Wichtigkeit von Verss. mit anderen schützenden Kolloiden hin. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 908—22. Aug. [6/4.] 1919. MOND Nickel Co. Unters.-Lab.) FRANZ.

A. Mazuir, *Neue Reaktion von Zinnsalzen.* Die Rk. basiert auf der Unlöslichseit der Jodide des Zinns in konz. H_2SO_4. Sie entstehen durch Einw. von KJ auf $SnCl_2$ und $SnCl_4$ und bilden goldgelbe krystallinische Ndd., l. in Chlf., A. und verd. HCl. Ä. zers. sie unter Abscheidung von freiem Jod. In einem Reagensglase versetzt man 1—2 ccm der zu prüfenden Lsg. mit der gleichen Menge 10%ig. KJ-Lsg. und gibt unter Umschütteln 1—2 ccm konz. H_2SO_4 hinzu. In Ggw. von Sn entsteht sofort der charakteristische Nd. As gibt eine ähnliche Rk., doch ist der gebildete Nd. in konz. HCl unl., Sb gibt einen flockigen, ziegelroten Nd. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **2**. 9. 15/1.) GRIMME.

Richard Gans und **Ricardo Calatroni**, *Die Form ultramikroskopischer Platinteilchen.* (Vgl. GANS, Ann. der Physik. [4] **47**. 270; C. **1915**. II. 67). Das Unters.-Material muß, damit die Form der kleinsten Teilchen nicht unkontrollierbaren sekundären Einflüssen unterliegt, auf rein chemischem Wege durch Reduktion hergestellt sein. Die ersten Verss. wurden allerdings mit elektrisch zerstäubtem Pt angestellt. Dann aber wurde kolloidales Pt mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellt, indem man von Platinchlorwasserstoffsäure ausgeht, Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel benutzt und dann gegen W. dialysiert. Das so entstehende sehr stabile Präparat löst sich leicht in w. W. nach Zusatz von etwas Natronlauge. Die erste Lsg. war dunkel graurot, die zweite grauschwarz. Von diesen beiden Lsgg. wurde die Absorption mit dem KÖNIG-MARTENSschen Spektrophotometer gemessen, und zwar für die vier He-Linien 6678, 5877, 5010, 4472. Um aus den Lsgg. die größeren Partikel auszuschalten, wurden die ursprünglichen Lsgg. ultrafiltriert, und zwar mit Kolloidfiltern, die mehr oder weniger Eisessig enthalten. Um aus den Messungen Schlüsse auf die Form der Teilchen ziehen zu können, wurden die Absorptionskurven theoretisch berechnet, welche kugel-, scheiben- und stabförmige Partikeln entsprechen. Ein Vergleich mit den experimentellen Kurven ergibt, daß die Pt-Amikronen ebenso wie die Ag- und Au-Amikronen angenähert Kugelgestalt haben. (Ann. der Physik [4] **61**. 465—70. 3/3. 1920. [23/8. 1919.] La Plata, Instituto de Fisica.) BYK.

D. Organische Chemie.

Hubert Frank Coward und **Stanley Pierce Wilson**, *Das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan.* Die prozentuale Zus. der Gleichgewichtsgemische von Methan u. Wasserstoff in Berührung mit amorphem Kohlenstoff bei Atmosphärendruck wurde folgendermaßen gefunden:

Methan . . .	1100°: 0,6%	1000°: 1,1%	850°: 2,5%
Wasserstoff .	„ 99,4 „	„ 98,9 „	„ 97,5 „

Diese Werte werden zweifellos mittels einer thermodynamischen Gleichung vergleichbar sein, wenn die spezifischen Wärmen der drei reagierenden Stoffe u. die Bildungswärme des Methans bekannt sind. Die spezifische Wärme des Methans bei hohen Tempp. ist aber unbekannt, und auch eine Verbrennungswärme des Methans ist anscheinend noch nie mit einem Gas von genügender Reinheit bestimmt worden. Die Berechnung des mittleren Wertes der Verbrennungswärme zwischen 850 u. 1100° aus den experimentellen Daten für das Gleichgewicht mit Hilfe der

integrierten Form der Gleichung $d \log k/d\, T = - Q/R\, T^2$ ergibt 18000 Calorien mit einem möglichen Fehler von vielleicht ein paar Tausend Calorien. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1380—87. Dezember [1/11.] 1919. Manchester, Univ. Faculty of Technology.) POSNER.

Albert Theodore King, *Die Darstellung von Methyläthylketon aus n-Butylalkohol.* Bei der Wasserabspaltung sind von anderen Autoren alle drei möglichen *Butylene* nachgewiesen. Wie Vf. zeigt, entsteht bei Verwendung von Phosphorsäure-Bimsstein als Katalysator bei Temperaturen zwischen 280 u. 400° γ-Butylen, $(CH_3)_2C : CH_2$ überhaupt nicht, α Butylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ nur in sehr geringen Mengen, so daß auf diese Weise sehr reines *β-Butylen*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ gewonnen werden kann. Letzteres wird, ebenso wie die beiden Isomeren, von konz. H_2SO_4 sehr rasch absorbiert, doch findet hierbei keine Wasseranlagerung, sondern Polymerisation statt. Vf. zeigt jedoch, daß die Verwandlung von β Butylen in *sek. Butylalkohol* glatt gelingt, wenn man verflüssigtes Butylen und eine Schwefelsäure von weniger als 78°/₀ (Vf. verwendet 75°/₀ige) anwendet. Die Absorption von Butylen ist unter Umständen beträchtlich größer, als der vorhandenen Schwefelsäuremenge unter B. von Butylschwefelsäure entspricht, so daß wahrscheinlich auch direkte katalytische Wasseranlagerung stattfindet. Die Oxydation des A. zum Keton gelingt glatt beim Überleiten der Dämpfe über feinverteiltes Kupfer bei 290°.

Experimentelles. *β-Butylen*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Aus n-Butylalkohol beim Überleiten des Dampfes über mit kryst. Phosphorsäure imprägnierte Bimssteinstücke in einem elektrisch auf 400° erhitzten Kupferrohr. Gas, das sich unter gewöhnlichem Druck in einer Kältemischung von Eis und Salz verflüssigt. — *Dibromid*, Kp. 157—159°. — *Sek. Butylalkohol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Darst. s. oben. Kp. 97,5—99,5°. — *Methyläthylketon*, Kp. 80—80,6°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1404—10. Dez. [13/11.] 1919. South Kensington. Imperial College of Science and Technology.) POSNER.

W. Löffler und **K. Spiro**, *Über Wasserstoff- und Hydroxylionengleichgewicht in Lösungen.* (Vgl. Helv. chim. Acta **2**. 417; C. **1919**. III. 656). Im Organismus ist ein doppeltes Vermögen vorhanden, nämlich einerseits bestimmte Konzz. gleichmäßig aufrecht zu erhalten, wofür ihm Regulatoren (Moderatoren, Puffer oder Dämpfer) dienen, andererseits die Konz. in sehr hohem Maße je nach den Bedürfnissen zu variieren. Änderungen der Konz. an H- oder OH-Ionen können auch durch Zusatz fremder Stoffe zustande kommen, nicht nur dadurch, daß der zusammengesetzte Stoff H- oder OH-Ionen enthält, sondern auch dadurch, daß er die Dissoziationsverhältnisse des W. und damit der gelösten Stoffe ändert. Die Säurekonstante des *Glykokolls* wird z. B. durch Zusatz von *Glycerin* verändert, wovon man sich durch Verschiebung des Umschlagspunktes von Phenolphthalein überzeugt. Indes unterliegen die Verss. mit Indicatoren ganz allgemein einem Bedenken, das als Salzfehler bezeichnet wird. Zu einer quantitativen Titration des Glykokolls kommt man auf diesem Wege nicht. In gleicher Weise wie das Glykokoll werden auch alkal. Phosphatlsg., alkal. Citratlsgg. und alkal. Bicarbonatlsgg. durch Glycerinzusatz weniger alkal., bezw. relativ sauer. Da die Boratlösungen sehr empfindlich sind, und sich mit ihnen die Verschiebung durch Glycerin am leichtesten demonstrieren läßt, wurde diese Rk. nach zwei Richtungen erweitert, einerseits nämlich, indem das Glycerin durch *Glucose* ersetzt wurde, und andererseits durch andere Alkohole wie *Glykol* und *A.*, wobei die Wirksamkeit bei diesen Alkoholen in der genannten Reihenfolge abnahm. Besonders die Verss. mit Glykokoll zeigen, daß es sich um eine M.-Wrkg.-Rk. handelt, bei der man um so weniger Alkohol braucht, je weniger W. vorhanden ist. Man kommt bei der Titration von Borsäure mit weniger Glycerin aus, wenn man in alkoh., als wenn man in rein wss.

Lsg. arbeitet. Vff. haben auch geprüft, ob nicht auch Pufferlsgg. mit saurer Rk. unter dem Einfluß des Glycerins alkal. werden. Es wurde dabei davon ausgegangen, daß alle Alkohole Ampholyte sind. In der Tat tritt ein derartiger Einfluß bei *Citronensäure* und *Milchsäure* auf. Durch Schütteln der Pufferlsgg. mit Tierkohle wird ebenfalls die Rk. dem Neutralitätspunkt näher geführt. Dies wurde gezeigt für Lsgg. von Milchsäure und milchsaurem Natrium mit Methylrot und Methylorange als Indicatoren und von NH_3 und NH_4Cl mit Phenolphthalein als Indicator. Zur Deutung der Verss. nehmen Vff. an, daß die einfachen, neutral reagierenden Bestandteile der tierischen Zelle Glycerin, Kohlenhydrate usw. imstande sind, im Sinn der WERNERschen Koordinationstheorie durch B. von Komplexsalzen Rk.-Verschiebungen hervorzurufen, speziell auch innerhalb eines Bereichs, wie er im tierischen Organismus praktisch vorkommt. In Konsequenz der Auffassung, daß die Adsorption mit Tierkohle einem Lösungsvorgang gleich zu setzen ist, wird eine verschiedene Spaltung saurer Salze in wss. Lsg. auch durch Schütteln mit Tierkohle gezeigt. (Helv. chim. Acta **2**. 533—50. 19/8. 1919, Basel, Lab. d. med. Univ.-Klinik.) BYK.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Versuch zur biochemischen Synthese einer Mannobiose.* Durch 10 monatige Einw. von *Seminase* auf eine Lsg. von d-Mannose und nachfolgende Zerstörung der unveränderten Mannose mit Oberhefe wurde eine Lsg. erhalten, aus der krystallisierte Prodd. nicht isoliert werden konnten. Der darin enthaltene Zucker besitzt ein geringeres Reduktionsvermögen, als Mannose, zeigt $[\alpha]_D$ = ca. + 20° und ist wahrscheinlich *Mannobiose*, denn er liefert ein in der Wärme lösl. Osazon und nach der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 Glykosazon. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **21**. 81—85. 1/2.) RICHTER.

Edward Frankland Armstrong und **Thomas Percy Hilditch**, *Umwandlung der einfachen Zucker in ihre Enol- und Äthylenoxydformen.* Es wurde die Veränderung der einfachen Zucker durch Säuren und Alkalien untersucht, die Vff. sowohl mit Hilfe des Polarimeters, als auch mittels ihrer gesteigerten Oxydierbarkeit verfolgen. Während *α-* und *β-Glucose* praktisch gegen Permanganat beständig sind, setzt bei Zugabe von Säure momentan eine bestimmte Oxydierbarkeit ein, die von der Stärke u. von der Konz. der Säure abhängig ist, nicht aber von der Zeit der Säureeinw. Die Vff. nehmen als reaktionsfähige Substanz die Äthylenoxydmodifikation der Glucose $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot \overset{O}{\widehat{CH\cdot CH}}\cdot OH$, an. Der Betrag der vorhandenen Äthylenoxydform wird durch ein Gleichgewicht reguliert, das von der Stärke der Säure abhängig ist, ist aber klein, da das Drehungsvermögen der Glucose in saurer Lsg. dasselbe ist wie in W. *Mannose* und *Fructose* werden von Säuren ähnlich beeinflußt, doch verläuft die Oxydation schneller, als bei Glucose.

Die Reduktion von Permanganat (ebenso wie die von Methylenblau und von Indigoblau) wird auch durch Zusatz von Alkali begünstigt. Hier verläuft aber die Umwandlung der Hexose allmählicher, da die Lsg. in gewissen Grenzen um so reaktionsfähiger ist, je länger das Alkali eingewirkt hat. Bei den drei Hexosen verläuft die Einw. ganz entsprechend; es handelt sich also in allen Fällen um die gleiche Umwandlung. Wie das Polarimeter zeigt, stellt sich das Gleichgewicht zwischen *α-* und *β-*Butylenoxydform bei Ggw. von Alkali augenblicklich ein; dann fällt das Drehungsvermögen allmählich. In Ggw. von Säuren ist wahrscheinlich die Äthylenoxydform der Hexose, nicht die Enolform, das aktive Agens. Wenn es sich hier um die Enolform handelte, müßten Säuren ebenso wie Alkalien eine Hexose in die andere verwandeln, was nicht der Fall ist. Die Einw. von Alkali ist aber mit der der Säüre nicht vergleichbar. Während in saurer Lsg. möglicher-

weise ein Salz der basischen Äthylenoxydform entsteht, erscheint in alkal. Lsg. die Aufspaltung aller Ringe und die B. eines Metallsalzes der Enolform wahrscheinlicher. Alle drei Hexosen können, wie die Formel zeigt, dieselbe Enolform, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH):CH\cdot OH$, liefern, und zwar muß nach der Konfiguration Fructose am leichtesten, Mannose am schwierigsten enolisierbar sein. Dem entspricht das Verhalten der drei Hexosen gegen Permanganat. Pyridin wirkt ebenso wie Alkalien. Die Strukturveränderungen, die dem wechselnden Reduktionsvermögen entsprechen, sind mit den als Mutarotation bekannten Veränderungen offenbar nicht verwandt. Während die ersteren in Ggw. von Säure momentan, in Ggw. von Alkali langsamer eintreten, ist bei der Mutarotation gerade das umgekehrte der Fall.

Die einzelnen experimentellen Ergebnisse sind im Original in Tabellen wiedergegeben; sie führen zu folgenden drei Punkten. Die alkal. Lsgg. von Aldehyden reduzieren Methylenblau, ähnlich wie die Zucker, und auch in ihrem Verhalten gegen alkal. Permanganat besteht Ähnlichkeit. Die Äthylenoxydderivate zeigen in alkal. Lsg. keine Ähnlichkeit mit den Zuckern, weder gegen Permanganat, noch gegen Methylenblau. Andererseits zeigen die sauren Lsgg. der Äthylenoxydverbb. große Ähnlichkeit mit den sauren Zuckerlsgg. gegen Permanganat. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1410—28. Dez. [13/11.] 1919. Warrington.) Posner.

Sydney Barratt und **Alan Francis Titley**, *Die katalytische Reduktion des Cyanwasserstoffs.* Oberhalb 170° wird *Cyanwasserstoff* im Gemisch mit H beim Überleiten über fein verteiltes Fe sehr langsam reduziert; bei 200° entstehen 45% *Methylamin* und 55% NH_3; *Dimethylamin* ist nur in Spuren vorhanden. Pt-Asbest, am besten mit 20% Pt, wirkt schon oberhalb 120°, sehr schnell von 180° ab. Die Natur der Reduktionsprodd. ist zwischen 120 und 250° von der Temp. unabhängig; dagegen hat der Partialdruck des HCN im Gemich einen großen Einfluß, denn die Ausbeute an Methylamin wächst auf etwa 65%, nahezu das Maximum, wenn die Menge H auf 8 Volumina auf 1 Volumen HCN anwächst. Die Nebenrkk., die zu Di- und *Trimethylamin* führen, treten ebenfalls zurück, wenn der Partialdruck des HCN sinkt. Bei etwa 15 Volumina H auf 1 Volumen HCN können 80% Methylamine und mehr als 70% Methylamin erhalten werden. Abspaltung von H und Selbstreduktion des Methylamins erfolgt in Ggw. von Pt erst oberhalb 300° mit merklicher Geschwindigkeit, wenngleich der Vorgang schon von 220° ab nachweisbar ist. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 902—7. Aug. [12/6.] 1919. Bristol, Univ. Chem. Abt.) Franz.

Louis S. Potsdamer, *Mitteilungen über Nitroprussidnatrium.* Die Herst. von Nitroprussidnatrium aus Gasreinigungsmasse umfaßt die Entfernung von Teer und Schwefel, die Entfernung von in W. l. Sulfocyaniden und NH_4-Salzen und die Extraktion des Nitroprussidnatriums. Man zieht zunächst mit CS_2 aus (Teer und S), erschöpft dann mit Wasserdampf (Rhodanide und NH_4-Salze), mischt dann mit gelöschtem CaO u. läßt einige Tage stehen. Ausziehen der M. mit W., Ca-Salze mit NaOH fällen u. Filtrat zur Krystallisation einengen. Man kann die CaO-Behandlung auch auslassen u. direkt mit NaOH versetzen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 769—70. 1/8. [3/2.] 1919. Philadelphia, Pennsylvania.) Grimme.

George Joseph Burrows und **Eustace Ebenezer Turner**, *Die Konstitution der Nitroprusside. I. Leitfähigkeit und kryoskopische Messungen.* Turner hat schon früher (Journ. Chem. Soc. London **109**. 1130; C. **1917**. I. 359) die Anschauungen von Friend (Journ. Chem. Soc. London **109**. 721; C. **1916**. II. 1001) über die Konstitution der *Nitroprusside* kritisiert. Die Vff. haben jetzt eine Anzahl von Nitroprussiden dargestellt und kryoskopisch, sowie bzgl. ihrer Leitfähigkeit untersucht, um das Problem durch Best. ihrer Mol.-Geww. aufzuklären. Untersucht wurden die Nitroprusside des Natriums, Kaliums, Bariums, Ammoniums,

Methylammoniums und Dimethylammoniums. Aus den Ergebnissen ist die in der Lsg. eines Nitroprussids vorhandene Anzahl von Ionen berechnet, und aus dieser ein Rückschluß auf das Mol.-Gew. der Salze gezogen worden. Der Dissoziationsgrad des Salzes bei irgendeiner Verdünnung wurde durch Division der molekularen Leitfähigkeit bei der betr. Verdünnung mit dem Wert für unendliche Verdünnung erhalten. Aus den kryoskopischen Messungen ergab sich der Wert des VAN'T HOFFschen Koeffizienten i und die Anzahl K der Ionen, in die jedes Salzmolekül dissoziiert, wurde nach der Gleichung $i = 1 + (K - 1)\,a$ berechnet. Die Nitroprusside sind, wie nachgewiesen wurde, Salze einer starken Säure. Die Leitfähigkeiten wurden bis zu einer Verdünnung auf 2048 l bestimmt und die Werte für ∞ durch Extrapolation berechnet. Die Unters. ergibt mit Bestimmtheit, daß alle hier untersuchten Nitroprusside der Formel $H_2[Fe(CN)_5NO]$ und nicht der Formel $H_4[Fe_2(CN)_{10}(NO)_2]$ entsprechen. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1429—35. Dez. [1/11.] 1919. Sydney. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

E. J. Witzemann, *Explosionen mit ammoniakalischen Silberoxydlösungen.* Vf. macht auf die Gefahr der Mischung von konz. NH_3 mit Silberoxyd aufmerksam, da sich dabei Silberfulminat bilden kann, u. berichtet Fälle dadurch entstandener Explosionen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 893. 1/9. [25/3.] 1919. Chicago, Illinois. Ohio S. A. SPRAGUE Memorial Inst.) GRIMME.

Domenico Ganassini, *Photochemische Oxydation von Kaliumsulfocyanid.* Setzt man Kaliumsulfocyanidlsgg. der Einw. des Sonnenlichtes aus, so beobachtet man nach einiger Zeit ein Gelbwerden der Lsg. mit nachfolgendem Ausfallen eines flockigen, citronengelben Nd. Der beobachtete Farbenumschlag ist nicht immer gleich, manchmal tritt Rosafärbung mit nachfolgendem Ausfallen eines reingelben Nd. ein. Vf. hat festgestellt, daß es sich dabei um eine Oxydation unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs handelt, wobei sich zunächst Cyansäure u. H_2SO_4, des weiteren *Pseudosulfocyanwasserstoff* bilden, gemäß den Formeln:

$$\text{I. } KCNS + H_2O + 2O_2 = HCNO + KHSO_4,$$

$$\text{II. } 2HCNS + HCNO = H_2O + C_3N_3S_2H.$$

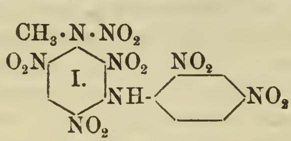
Diese Umsetzung findet in der Regel nur bei Ware statt, welche Spuren Eisen enthält. In einigen Fällen beobachtet man nebenher die B. von HCN, CO_2 und NH_4-Salzen gemäß der Formel:

$$12KCNS + 12O_2 + 6H_2O = 6H_2SO_4 + 3HCN + 3CO_2 + 3NH_3 + 2(CNS)_3.$$

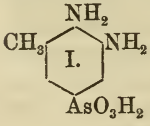
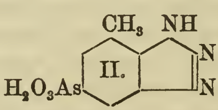
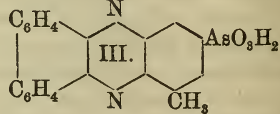
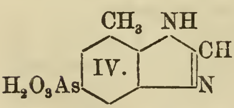
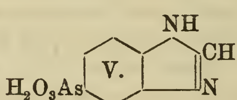
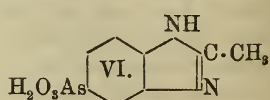
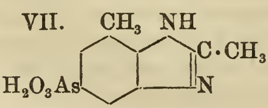
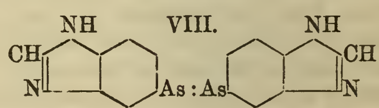
(Boll. Chim. Farm. **58**. 457—63. 30/11. [Okt.] 1919. Pavia, Chem.-pharm. u. toxikol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

C. F. van Duin und **B. C. Roeters van Lennep**, *Über Nitroderivate des Diphenylamins. 2,4,6,4'-Tetranitrodiphenylamin* wird auf folgendem Wege hergestellt. 15 g Pikrylanilin werden 7 Tage mit 75 ccm HNO_3 (1,4) stehen gelassen; man erhält ein Gemisch von Pikryl-o- und -p nitranilin vom F. ca. 170°. Durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. und Toluol gelingt es, 2,4,6,4'-Tetranitrodiphenylamin zu isolieren. — *2,4,6,2',4'-Pentanitrodiphenylamin*, aus Pikrylanilin und HNO_3 (1,49) unter 25°; Krystalle aus Eg.; F. 196—197° (korr.). — *Dipikrylamin*, erhalten durch Erwärmen von Dipikrylanilin mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 (1,49) auf 70°, bezw. durch Erwärmen von 2,4,6,2',4'-Pentanitrodiphenylamin mit HNO_3 (1,49) auf 70°; F. 249° (korr.) aus Eg. Dipikrylamin kann ferner hergestellt werden durch Stehenlassen von 5 g Pikrylanilin in 20 ccm reiner HNO_3 bei Zimmertemp. — *2,4,6,2',3',4'-Hexanitrodiphenylamin*, durch 15-tägiges Stehenlassen von 10 g 2,4,6,3'-Tetranitrodiphenylamin in 40 ccm HNO_3 (1,49) + 10 ccm konz. H_2SO_4; F. 273—274° (korr.) aus Eg. Die 3'-Nitrogruppe ist sehr beweglich; reagiert sofort mit NH_3 und Aminen. Mit Dimethylamin in methylalkoh. Lsg. erhält man so das *Pentanitrodimethylaminodiphenylamin*; braungelbe Krystalle aus Aceton und A. oder Eg.; F. 249° (korr.). — *2,4,6,3',4'-Pentanitrodiphenylamin*, dargestellt nach WITT und

Witte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3095; C. **1908**. II. 1584) durch Erhitzen von Pikrylchlorid mit 3,4-Dinitroanilin. Gelbe Krystalle aus Eg.; F. 232° (korr.). Liefert mit HNO_3-H_2SO_4 *2,4,6,2',3',4'-Hexanitrodiphenylamin.* — Pikrylchlorid reagiert weder mit 2,3-Dinitroanilin (vgl. Wedekind, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 431; C. **1900**. I. 593), noch mit 2,4-Dinitrobrombenzol. — *2,3-Dinitrobrombenzol* konnte nach Weader (Gazz. chim. ital. **19**. 225) nicht erhalten werden; man erhält die Verb. durch Diazotieren von 2,3-Dinitroanilin in 48%ig. HBr und Zers. der Diazoverb. mit Cu. — 2,3-Dinitrodiphenylamin konnte aus 2,3-Dinitrobrombenzol und Anilin nicht hergestellt werden. — *3-Anilido-4,6-dinitrodimethylanilin*, erhalten durch Erhitzen von 2 g 3,4,6-Trinitrodimethylanilin mit 6 ccm Anilin und A. im Einschmelzrohr auf 110—120°. Braune Krystalle aus A.; F. 143° (korr.). — *Verb.* I., erhalten durch Behandeln von 3-Anilido-4,6-dinitrodimethylanilin mit HNO_3-H_2SO_4; Krystalle aus Eg.; F. 224—225°. — *2,4,6,2'-Tetranitro-5-methylnitraminodiphenylamin*, erhalten durch Stehenlassen von 3-Anilido-2,4,6-trinitrodiphenylmethylnitramin in HNO_3 (1,49); F. 200° korr. (aus Eg.). Nitriert man 2,4,6,2'-Tetranitro- oder 2,4,6,4'-Tetranitro-5-methylnitroaminodiphenylamin mit reiner HNO_3 in der Kälte, so bildet sich die *Verb.* I. — *2,4,6,4'-Tetranitro-5-methylnitraminodiphenylamin*, erhalten durch Versetzen der sd. Lsg. von Tetranitrophenylmethylnitramin in Bzl. mit h. p-Nitroanilin in Bzl. Beim Abkühlen krystallisiert zunächst ein braunes Prod. vom F. 235° (korr.) u. 24,39% N. Nach Abtrennung und Abkühlen erhält man Tetranitromethylnitraminodiphenylamin; gelbe Krystalle aus Eg.; F. 200°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**. 358—68. [12/3. 1919.] Zaandam, Chem. Lab. d. Munitionsfabrik.) Schönfeld.



Robert Reginald Baxter und **Robert George Fargher**, *1,3-Benzodiazolarsinsäuren und ihre Reduktionsprodukte.* Die Vff. haben versucht, wasserlösliche Hydrochloride herzustellen, die so viel schwächer sauer reagieren als *Salvarsan*, daß sie direkt klinisch verwendbar sind. Sie haben zu diesem Zweck die Hydrochloride der Arsenobenzole dargestellt, die sich vom *1,3-Benzodiazol* (*Benzoglyoxalin*) ableiten. Solche Derivate wurden durch Einw. von Ameisensäure oder Essigsäure auf die bekannten *3,4-Diaminophenylarsinsäuren* gewonnen. Die verhältnismäßig große Beständigkeit der *3,4-Diacetylaminophenylarsinsäure* deutet darauf hin, daß in Abwesenheit von Anhydriden die Glyoxalinbildung unter intermediärer B. eines Monacylderivates stattfindet. Die erhaltenen Arsinsäuren werden am besten mit Natriumhyposulfit zu Arsenobenzolen reduziert. Die Hydrochloride der letzteren sind l. in W. und reagieren in wss. Lsg. stark sauer gegen Lackmus, aber neutral gegen Methylorange. Es ergab sich, daß diese Acidität für Zwecke der intravenösen Injektion zu groß ist.

Experimentelles. Als Ausgangsmaterial diente die *3,4-Diaminophenylarsinsäure*, die nach der Vorschrift von BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3092; C. **1911**. II. 1920) dargestellt wurde, nur wird das Aufkochen der Lsg. nach der Reduktion mit Natriumhyposulfit zweckmäßig unterlassen. — *1,3-Benzodiazol-5-arsinsäure*, $C_7H_7O_3N_2As$ (V.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit krystallisierter Ameisensäure (6 Stdn.). Prismen aus W. Färbt sich über 250° dunkel, bei ca. 297° (korr.) heftige Zers. — *5,5'-Arseno-1,3,1',3'-benzodiazol* (VIII.). Aus vorstehender Verb. (5 g) in alkal. Lsg. (1,2 g NaOH in 100 g W.) mit Natriumhyposulfit (50 g) u. Magnesiumchlorid (11,5 g) in 300 ccm W. bei 60° unter Rühren in einer Kohlensäureatmosphäre (2 Stdn.). Gelbes Pulver, unl. in W. u. allen organischen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{10}N_4As_2, 2HCl, 2H_2O$. Hellgelbes Pulver, l. in W., swl. in A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral. — *3,4-Diacetylaminophenylarsinsäure*, $C_{10}H_{13}O_5N_2As$. Aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure in Methylalkohol durch Zusatz von Eg. + Essigsäureanhydrid, Abdestillieren des Methylalkohols u. lebhaftes Kochen des Rückstandes (4 Stdn.). Wasserhaltige Nadeln aus W. Verliert beim Erhitzen auf 250° im Vakuum keine Essigsäure. — *2-Methyl-1,3-benzodiazol-5-arsinsäure*, $C_8H_9O_3N_2As, 2\frac{1}{2}H_2O$ (VI.). Aus vorstehender Verb. mit 10 Tln. W. im Rohr bei 130°. Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O aus W. Färbt sich über 250° dunkel, bei ca. 270° (korr.) Zers. — *2,2'-Dimethyl 5,5'-arseno-1,3,1',3'-benzodiazol* wurde analog dem 5,5'-Arseno-1,3,1',3'-benzodiazol dargestellt. Gelbes, unl. Pulver. — $C_{16}H_{14}N_4As_2, 2HCl, 3H_2O$. Hellgelbes Pulver, l. in W., swl. in A. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral. — *5,6-Diamino-m-tolylarsinsäure*, $C_7H_{11}O_3N_2As$ (I.). Aus 5-Nitro-6-amino-m-tolylarsinsäure (8,6 g) in alkal. Lsg. (6.2 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, 75 ccm W.) mit Natriumhyposulfit (20,4 g) bei —1°. Farblose Nadeln mit $1\frac{1}{2}$—$2H_2O$ aus W., wl. in k. W., zll. in Methylalkohol und Eg., swl. in Ä. und Bzl. Die Lsg. in verd. Salzsäure gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromatlsg. tief violette Färbung. — *7-Methyl-1,2,3-benzotriazol-5-arsinsäure*, $C_7H_8O_3N_3As$ (II.). Aus vorstehender Verb. in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit. Farblose Nadeln aus 50%ig. A. Zers. sich über 280°. — *4-Methylphenanthraphenazin-2-arsinsäure*, $C_{21}H_{15}O_3N_2As$ (III.). Aus 5,6-Diamino-m-tolylarsinsäure und Phenanthrenchinon in Eg. Amorphes, gelbes Pulver, wl. in W. und organischen Lösungsmitteln. H_2SO_4 gibt eosinrote Färbung, HNO_3 kirschrote, HCl rote, unl. Verb. Die Färbung verschwindet in allen drei Fällen beim Verdünnen, l. in verd. Natronlauge u. Sodalsg. — *7-Methyl-1,3-benzodiazol-5-arsinsäure*, $C_8H_9O_3N_2As$ (IV.). Aus 3,4-Diamino-m-tolylarsinsäure beim Kochen mit krystallisierter Ameisensäure. Prismatische Nadeln aus W. Färbt sich über 280° dunkel. F. 300° (korr.) unter Zers. — *7,7'-Dimethyl-5,5'-arseno-1,3,1',3'-benzodiazol*. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Natriumhyposulfit. Goldgelbes Pulver, unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{14}N_4As_2, 2HCl, 2H_2O$. Hellgelbes, körniges Pulver, l. in W., unl. in A. u. Ä. — *2,7-Dimethyl-1,3-benzodiazol-5-arsinsäure*, $C_9H_{11}O_3N_2As$ (VII.). Aus 5,6-Diamino-m-tolylarsinsäure beim Kochen mit Eg. (8 Stdn.). Prismatische Nadeln mit $2H_2O$ aus W., wl. in k. W. — *2,7,2',7'-Tetramethyl-5,5'-arseno-1,3,1',3'-benzodiazol*. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Natriumhyposulfit. Hellgelbes, unl. Pulver. — $C_{18}H_{18}N_4As_2, 2HCl, 2H_2O$. Hellgelbes Pulver, l. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1372—80. Dez. [27/10.] 1919. London. WELLCOME Chem. Research Lab.) POSNER.

Erich Krause und **Reinhard Becker**, *Zweiwertiges Zinn als Chromophor in aromatischen Stannoverbindungen und die Gewinnung von Hexaaryldistannanen.* Zinnchlorür reagiert mit Phenylmagnesiumchlorid ohne Zinnabscheidung unter B. von *Zinndiphenyl*, $(C_6H_5)_2Sn$, das intensiv gelb gefärbt ist; *zweiwertiges Zinn* in Bindung an aromatische Gruppen wirkt demnach als Chromophor. Seinem un-

gesättigten Charakter entsprechend, oxydiert und polymerisiert sich Zinndiphenyl leicht; in Ggw. von überschüssigem C_6H_5MgBr scheidet es bei 100° unter B. von *Hexaphenyldistannan* Sn ab: $3(C_6H_5)_2Sn = Sn + [(C_6H_5)_3Sn\cdot]_2$. Die Rk. gelingt bei den höhermolekularen Zinndiarylen nicht mehr; diese sind auch gegen Luftsauerstoff und beim Erhitzen beständiger als Zinndiphenyl und zerfallen in Ggw. überschüssiger Magnesiumverb. erst bei höherer Temp. und dann nicht einheitlich, vermutlich infolge sterischer Hinderung. Dagegen entstehen die höhermolekularen Hexaaryldistannane in guter Ausbeute beim Behandeln der entsprechenden Triarylzinnbromide mit Na unter Bzl. + Xylol oder noch leichter beim Reduzieren mit Na u. A. Die Zinntetraaryle und ihre Monohalogensubstitutionsprodd. zeichnen sich meist durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Die Arylzinnfluoride ähneln in Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. eher Oxyden als den Chloriden, Bromiden und Jodiden.

Versuche. Zur Darst. von *Zinndiphenyl*, $C_{12}H_{10}Sn$, trägt man in die aus 75 g Brombenzol und etwas mehr als der berechneten Menge Mg in 400 ccm Ä. dargestellte, zur Befreiung von unangegriffenen C_6H_5Br 10 Stdn. gekochte Lsg. von C_6H_5MgBr unter Eiskühlung allmählich 15 g wasserfreies $SnCl_2$ ein (alle Operationen unter Stickstoff), zers. nach 1-stdg. Stehen unter Kühlung mit Eis, erschöpft unter Zusatz von Bzl., engt im Vakuum auf ca. 70 ccm ein und fällt die getrocknete Bzl.-Lsg. durch Eingießen in viel absol. A.; Ausbeute: 64%. Leuchtend gelbes, amorphes Pulver, erweicht bei 126°, ist bei 130° zu einer dicken, dunkelroten Fl. geschmolzen, die bei 205° Sn abscheidet; sll. in Bzl. u Chlf., ll. in Ä., so gut wie unl. in absol. A.; die intensiv gelben bis rotgelben Lsgg. in Bzl. trüben sich an der Luft bald durch Oxydation u. werden im Sonnenlicht dunkelrot; frische Lsgg. scheinen die Verbb. mit einfachem Mol.-Gew. zu enthalten, doch beginnt bald Polymerisation. An der Luft oxydiert sich Zinndiphenyl allmählich zu weißem Diphenylzinnoxyd, am Licht rascher. Mit rauchender HNO_3 erfolgt Entflammung; alkoh. $AgNO_3$ wird sofort reduziert.

Durch Bromierung von Zinndiphenyl in Chlf. bei —25° erhält man öliges Diphenylzinndibromid, das in alkoh. Lsg. mit alkoh. wss. KF in *Diphenylzinndifluorid*, $C_{12}H_{10}F_2Sn$, übergeht; letzteres scheidet sich auf Zusatz von Ä. in weißen, quadratischen Säulen aus, F. oberhalb 360°, wl. in A. u. Bzl.; analog aus Diphenylzinndichlorid darstellbar. — Zur Darst. von *Hexaphenyldistannan* (*Dizinnhexaphenyl*) = $[C_{18}H_{15}Sn]_2$ kocht man das aus überschüssigem C_6H_5MgBr mit $SnCl_2$ erhaltene rotgelbe Prod. (s. o.) 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad; Ausbeute 51%. Rhomboeder mit $1^1/_2$ Mol. Bzl. (aus k. Bzl.), flache Tafeln (aus Ä.), Pyramiden (aus Chlf.), F. 232,5° (korr. 237°), bei 250° gelblich, bei 280° dunkel unter Zinnabscheidung; zl. in Bzl., leichter in Chlf., wl. in Ä. u. Aceton, fast unl. in A. Reduziert auch bei —75° Silberlsg. sofort. Gibt mit Ba in Chlf. bei —30° Triphenylzinnbromid, F. 120,5°. Entsteht aus Triphenylzinnchlorid beim Erhitzen mit Na in Bzl. + Xylol, besser in Bzl. mit Na + absol. A.; Ausbeute 65%. — Beim Vermischen einer sd. verd. alkoh. Lsg. von Triphenylzinnchlorid mit h. alkoh.-wss. KF-Lsg. scheidet sich *Triphenylzinnfluorid*, $C_{18}H_{15}FSn$ in feinen, weißen Prismen aus; wird bei 345° braun, ist bei 357° zu einer braunen Fl. geschm.; ist in k. A., Ä. u. W. so wl., daß man ***Fluor*** mit Triphenylzinnchlorid *quantitativ* ausfällen kann.

Zinndi-p tolyl, $C_{14}H_{14}Sn = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Sn$, aus 50 g p-Bromtoluol und 14 g wasserfreiem $SnCl_2$ wie Zinndiphenyl; Ausbeute 67%. Orangegelbes, amorphes Pulver, sintert ab 109°, ist bei 111,5° zu dunkelroter Fl. geschm., scheidet bei 245° Sn ab; in allen Verhältnissen l. in Bzl., schwerer in Ä., so gut wie unl. in A.; die Lsgg. sind tief rotgelb, sehr verd. noch intensiv gelb u. schwärzen alkoh. Silberlsg. sofort. Oxydiert sich an der Luft weniger leicht als Zinndiphenyl u. zers. sich beim Erhitzen in Ggw. überschüssiger Mg-Verb. nur langsam; bei ca. 165° erfolgt

komplizierte Zers., wobei u. a. *Tetra-p-tolylzinn* entsteht. Letzteres hat F. 233,5° (238° korr.) aus Bzl. (Prismen), 230° aus Pyridin u. zers. sich über 350° ohne Zinnabscheidung. — Zur Darst. der *Triarylzinnmonohalogenide* bromiert man das entspr. Tetraarylzinn in Pyridin zum Monobromid u. verwendelt dieses in das Hydroxyd, das man nach Reinigung mit HCl, HBr oder HJ in die Halogenverb. überführt. *Tri-p-tolylzinnchlorid*, $C_{21}H_{21}ClSn$ = $(p\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_3Sn\cdot Cl$, rhombische Platten (aus h. absol. A.), F. 97,5°, ll. in Bzl. u. Ä., schwerer in absol. A. $(p\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_3Sn\cdot Br$, Rhomboeder (aus Bzl. + A beim Verdunsten), F. 98,5°; Löslichkeit wie beim Chlorid. $(p\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_3Sn\cdot J$, rhombisch begrenzte Tafeln (aus verdunstendem Ä.-A.), F. 120,5°; ll. in Bzl. u. Ä., swl. in absol. A. — $(p\text{-}CH_3\cdot C_6H_5)_3Sn\cdot F$, aus dem Bromid in h. A. mit alkoh.-wss. KF; feine Nädelchen, F. 305° zu bräunlicher Fl.; ll. in A., fast unl. in Ä. — *Hexa-p-tolyldistannan*, $C_{42}H_{42}Sn_2$ = $[(p\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_3Sn\cdot]_2$, farblose, rhombisch begrenzte Täfelchen (aus Bzl.), F. 143,5°, bei 285° gelblich, bei 335° völlige Zers. unter Zinnabscheidung; ll. in Bzl. u. Ä., wl. in absol. A. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$ erst beim Erhitzen Dunkelfärbung. — *Tetra-m-tolylzinn*, $C_{28}H_{28}Sn$ = $(m\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_4Sn$, wird durch 5-stdg. Kochen der Mg-Verb. aus 6 g m-Bromtoluol in Ä. mit 1,3 g $SnCl_4$ u. Zers. mit W. erhalten, Ausbeute 29% der Theorie; farblose Nadeln (aus h. absol. A.), F. 128,5°, gegen 290° gelblich, bei 345° unter Zinnabscheidung dunkel. — *Tetra-o-tolylzinn* (vgl. KRAUSE, SCHMITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2159; C. **1920**. I. 332) hat F. 214—215° u. krystallisiert am besten aus Bzl. Verwendet man bei seiner Darst. aus o-Tolylmagnesiumbromid u. $SnCl_4$ keinen Unterschuß des letzteren, sondern die berechnete Menge, so entsteht ein Gemisch von Tri-o-tolylchlorid- in -bromid, aus dem man über das Hydroxyd die reinen Halogenverbb. erhält: *Tri-o-tolylzinnchlorid*, $C_{21}H_{21}SnCl$ = $(o\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_3Sn\cdot Cl$, farblose, dicke Prismen (aus absol. A.), F. 99,5°; Löslichkeit wie bei der p-Verb. — $(o\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_3Sn\cdot Br$, rhombische Tafeln (aus absol. A.), F. 99,5°; Löslichkeit wie bei der p-Verb. — $(o\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)SnJ$, rhombische Krystalle (aus A.-Ä.), F. 119,5°; Löslichkeit ähnlich der p-Verb.

Zinn-di-p-xylyl, $C_{16}H_{18}Sn$ = $[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_2Sn$, gleicht in Darst. u. Eigenschaften dem Zinndi-p-tolyl, ist aber gegen Luftsauerstoff noch wesentlich beständiger; sintert bei 155°, bei 157° zu dunkelroter Fl. geschm., schwärzt sich bei 240° unter Zers. Die Lsgg. reduzieren $AgNO_3$ augenblicklich. — *Tetra-p-xylylzinn*, $C_{32}H_{36}Sn$ = $[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_4Sn$, wird durch Eintragen des Ätherats aus 50 g $SnCl_4$ u. 150 ccm absol. Ä. in die Mg-Verb. aus 200 g Brom-p-Xylol in 700 ccm absol. Ä. unter Kühlung, 12-stdg. Kochen u. Zers. mit Eis, W. u. NH_4Cl-Lsg. erhalten; Ausbeute 50%; weiße mkr. quadratische Säulen, Würfel oder Wetzsteine (aus Bzl.), F. 272°, bei 342° gelblich, 360° Zinnspiegel. Es lösen 100 g: CH_3OH 0,017 g, A. 0,015 g, Bzl. 1,73 g, Chlf. 2,80 g, Ä. 0,29 g, Aceton 0,11 g bei 30,4°. — *Tri-p-xylylzinnhalogenide*, $C_{24}H_{27}SnCl$ = $[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_3Sn\cdot Cl$, farblose, sechseckige Säulen (aus h. absol. A.), F. 140°; sll. in Bzl. u. Chlf., ll. in sd. Ä., wl. in h., fast unl. in k. A. — $[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_3Sn\cdot Br$, sechseckige Krystalle (aus sd. abs. A.), F. 149°; leichter lösl. als das Chlorid. — $[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_3Sn\cdot J$, farblose Tafeln (aus Ä. — abs. A.), F. 157,5°; etwas schwerer l. als das Chlorid. — $[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_3Sn\cdot F$, mkr. Nadeln (aus sd. Bzl.), F. 242,5° zu schwach brauner Fl.; etwas l. in sd. Ä. u. A. — *Hexa-p-xylyldistannan*, $C_{48}H_{54}Sn_2$ = $\{[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_3Sn\cdot\}_2$, aus Tri-p-xylylzinnbromid in Bzl. mit Na + A.; Ausbeute 50%; farblose, rhombische Tafeln (aus Bzl. + A.), F. 192,5°, bei 350° gelblich, 368° zers. unter Zinnabscheidung; sll. in Bzl. u. Chlf., zwl. in Ä., fast unl. in absol. A.

Tetra-m-xylylzinn, $C_{32}H_{36}Sn$ = $[(CH_3)_2{}^{2\cdot4}C_6H_3]_4Sn$, aus der Mg-Verb. aus 329 g 1-Brom-2,4-xylol in 800 ccm absol. Ä. und 80 g $SnCl_4$ wie Tetra-p-xylylzinn; Ausbeute 7,2% (schwierige Trennung von harzigen Prodd.); rhombisch begrenzte Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 219,5°, bei 287° gelb, 360° Zinnspiegel. Es lösen 100 g:

CH_3OHO, 145 g, A. 0,314 g, Bzl. 35,1 g, Chlf. 43,2 g, Ä. 5,28 g, Aceton 2,37 g bei 30,4°. — Tri-m-xylylzinnchlorid, -bromid und -jodid sind ölig; das mit alkoh. wss. KF erhältliche *Fluorid* bildet feine Nädelchen (aus h. Bzl.), F. 205°, etwas l. in w. Ä. u. A. — *Zinndi-α-naphthyl*, $C_{20}H_{14}Sn = (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2Sn$, gleicht in Darst. (Ausbeute 73% aus 30 g α-Bromnaphthalin und 5 g $SnCl_2$) und Eigenschaften den Xylylverbindungen, oxydiert sich aber noch schwerer als diese; sintert bei 196°, bei 200° zu dunkelroter Fl. geschm., bei 255° Zers. unter Zinnabscheidung. Alkoh. $AgNO_3$ wird augenblicklich geschwärzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 173 bis 190. 14/2. 1920. [18/12. 1919.] Berlin, Anorg.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) Höhn.

Henri Beaufour, *Über das Jodhydrin des Cinnamylmethyläthers*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **11**. 648. **13**. 349. 354; C. **1912**. II. 1023. **1913**. I. 1968.) Zur Überführung in *Methyltropaaldehyd* trägt man eine Lsg. von 65 g des Jodhydrins in dem gleichen Vol. Ä. in eine Lsg. von 80 g $AgNO_3$ in 80 g W. ein, verwandelt den gebildeten Aldehyd in die Bisulfitverb. und zerlegt diese in der Kälte mit einem großen Überschuß K_2CO_3. Ausbeute 15 g. Gelbliche Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch. $Kp._{14}$ 123—124°. Beginnt unter gewöhnlichem Druck bei 217—218° zu sieden, polymerisiert sich aber bald. D. 1,0711. Gibt die Schiffsche Rk., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., aber nicht Fehlingsche Lsg. Semicarbazon. F. 125°. Oxim. Dicke Fl. $Kp._{15}$ 175°. D. 1,121. Versetzt man ein Gemisch von 17 g Aldehyd, 38 g $AgNO_3$ und 38 g W. mit einer zur Lsg. hinreichenden Menge A. und 800 ccm 0,5-n. NaOH und läßt 12 Stunden stehen, so erhält man in einer Ausbeute von 14 g *Methyltropasäure*, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle aus PAe. F. 63°. $Kp._{15}$ 177—180°. Der *Äthylester* ist eine farblose Fl. von schwachem Geruch. Kp_{765} 250—251°, $Kp._{10}$ 139—140°. $D.^0$ 1,024. Bei der Reduktion desselben mit Na und A. wurde als einziges definiertes Prod. *Atropasäure* erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 148—52. 5/2. 1920. [15/12. 1919.] Hospital Boucicaut, Lab. von Tiffeneau.) Richter.

L. Claisen, *Bemerkungen zu einer Abhandlung von R. Adams und R. E. Rindfuß betreffend die Synthese von Methylencumaranen*. Durch aufeinanderfolgende Acylierung, Bromierung und Behandlung mit alkoh. Kali von o-Allylphenolen haben Adams und Rindfusz (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 648; C. **1919**. III. 1007) *Methylencumarane* dargestellt, während Vf. nach dem gleichen und anderen Verff. stets zu *Methylcumaronen* gelangte. Die B. der Methylencumarane unter den obwaltenden Bedingungen hält Vf. für ganz unwahrscheinlich wegen der Unbeständigkeit semicyclischer Doppelbindungen u. ihrer Neigung, eine der beiden Bindungen in den Kern treten zu lassen. Zwischen solchen Methylencumaranen und den Methylcumaronen müßte genau dieselbe Beziehung bestehen wie zwischen den Allyl- u. Propenylverbb. Es müßte unter den Bedingungen der Rk. (Kochen der Acetatdibromide mit überschüssigem Kali) dieselbe Verschiebung der Doppelbindung eintreten, wie sie beim Erhitzen aromatischer Allylverbb. mit Kali ganz allgemein stattfindet. Auch das spricht gegen die angenommene Konstitution, daß Adams und Rindfusz aus ihrem Methylencumaran mit Brom ein Monobromderivat (I.) erhalten, aus dem das Brom weder mit alkoh. Kali noch mit alkoh.

I. $C_6H_4 \lt \substack{CH_2 \\ O} \gt C : CHBr$ II. $C_6H_4 \lt \substack{C \cdot Br \\ O} \gt C \cdot CH_3$

Silbernitrat herausgenommen werden kann. Ein solches Verhalten würde viel eher von einem im Kern bromierten Methylcumaron (II.) zu erwarten sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 322—25. 14/2. [22/1.] Godesberg a/Rh., Lab. von L. Claisen.) Wege.

R. Stollé und **M. Luther**, *Über die Einwirkungsprodukte von Oxalylchlorid auf Säureanilide*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Einw. von $^5/_4$ Mol. Oxalylchlorid auf 1 Mol. Acetaldehyd in CS_2-Lsg. (ca. 15 Stdn. am Rückflußkühler) bildet

sich ein Abkömmling des unbekannten *Dioxotetrahydrooxazols* (I.), ein *2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydrooxazol]* (II.). Farblose Nädelchen aus Bzl., die unter

$$\text{I. } O<\substack{-CH_2-\\ CO\cdot CO}>NH \qquad \text{II. } O<\substack{C(:CH_2)\\ CO\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$$

vorheriger Erweichung nicht ganz scharf bei 143° schm.; zwl. in Ä. Beim Eintragen in starke KOH entsteht Rotfärbung, die beim Verdünnen mit W. verschwindet. Eisenchlorid gibt weder in alkoh., noch in wss. Lsg. eine Färbung. Ein Lsg. des Körpers in CCl_4 addiert Br. Die Leichtspaltbarkeit der Verb. durch W. erklärt sich wohl am besten unter der Annahme, daß zunächst 1 Mol. W. unter B. eines *2-Methyl-2-oxy-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydrooxazols]* oder der isomeren *Acetyloxanilsäure* umgelagert wird, bei weiterer Einw. dann Zerfall in Essigsäure und Oxanilsäure eintritt. Bereits durch Luftfeuchtigkeit wird das 2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo [tetrahydrooxazol] zersetzt. Beim Erwärmen mit A. lagert es 1 Mol. desselben an. Die beim Erkalten der alkoh. Lsg. sich ausscheidenden farblosen Nädelchen schm. bei 98°. Beim Erwärmen des Additionsprod. mit W. tritt Spaltung in Essigester und Oxanilsäure ein. Die Lsg. in CCl_4 entfärbt Bromlsg. nicht. Dieses Verhalten steht mit der Formel eines *2-Methyl-2-äthoxy-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydrooxazols]* im Einklang. Anilin im Überschuß wirkt auf 2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydrooxazol] unter B. von Acetanilid und Oxanilid ein. In äth. Lsg. scheint in der Kälte bei Anwendung gleichmolekularer Mengen ein Anlagerungsprod. zu entstehen. — Diäthylessigsäureanilid und Oxalylchlorid (1 : 1) in CS_2-Lsg. liefern *2-[Diäthylmethylen]-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydrooxazol]*. Glänzende Kryställchen aus A. oder Bzl. vom F. 69°. Starke KOH ruft keine Färbung hervor. — Dem von FIGÉE (Rev. trav. chim. Pays-Bas **34**. 301; C. **1915**. II. 651) aus gleichmolekularen Mengen von Oxalylchlorid und Propionsäureanilid dargestellten Körper vom F. 138° geben Vff. die Formel eines *2-Äthyliden-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydrooxazols]*. — Entsprechend würde der von FIGÉE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **34**. 304; C. **1915**. II. 651) aus Phenylessigsäureanilid und Oxalylchlorid gewonnene Körper vom F. 238—239° als *2-Benzyliden-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydrooxazol]* zu bezeichnen sein. — Das aus Benzanilid und Oxalylchlorid entstehende, chlorhaltige, noch nicht näher untersuchte Prod. vom F. 110° zeigt ausgesprochenen Geruch nach Benzoylchlorid, was vielleicht auf eine dem Lävulinsäurechlorid ähnliche Konstitution schließen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 314—17. 14/2. [8/1.] Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.) WEGE.

Harold King, *Die Stereochemie des Hyoscins.* Die Auffassung des d- und l-Hyoscins als partiell-racemische Ester (KING, Journ. Chem. Soc. London **115**. 476; C. **1920**. I. 80) wird dadurch gestützt, daß l-Hyoscin mit Thionylchlorid *β*-Chlorhydratropyloscinhydrochlorid (WILLSTÄTTER, HUG, Ztschr. f. physiol. Ch. **79**. 146; C. **1912**. II. 840) liefert, dessen mit $NaHCO_3$ freigemachte Base in Ä. quantitativ in inaktives Apohyoscinhydrochlorid übergeht. Da das verwendete schwache Alkali wohl nicht racemisierend wirkt, muß die opt. Aktivität des l-Hyoscins der Tropylgruppe zugeschrieben werden. Der vollständige Beweis würde noch eine Spaltung des Apohyoscins in aktive Komponenten verlangen, die aber bisher ebenso wie bei den Hyoscinen noch nicht gelungen ist. — *Apohyoscin*, Tafeln aus PAe., F. 79°. — *d,l-Apohyposcincampher-β-sulfonat*, Blättchen aus A. + Ä., F. 160,5—161,5° (korr.), $[\alpha]_D = +9,76°$ (c = 2,069 in W.). — *Saures d-Tartrat*, $C_{17}H_{19}O_3N\cdot C_4H_6O_6$, Nadeln mit $2H_2O$ aus W., F. 95—97° (korr.), schäumt bei 115° auf, $[\alpha]_D = +8,6°$ (c = 2,008 in W.). — *d-Hyoscincampher-β-sulfonat*, $C_{17}H_{21}O_4N\cdot C_{10}H_{16}O_4S$, sechsseitige Blättchen oder Nadeln mit $1H_2O$ aus Essigester, verliert bei 95° H_2O, schm. wasserfrei bei 179—181° (korr.), $[\alpha]_D = +29,25°$ (c = 1,994 in W.). — *l-Hyoscincampher-β-sulfonat*, $C_{17}H_{21}O_4N\cdot C_{10}H_{16}O_4S$, rechtwinklige Tafeln aus Essigester, F. 190 bis 191° (korr.), $[\alpha]_D = -7,6°$ (c = 2,006 in W.). — *l-Hyoscin-d-α-brom-π-campher-*

sulfonat, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus Essigester, F. 172,5—173,5° (korr.), verwandelt sich an der Luft in mkr. rechtwinklige Blättchen eines Hydrats, $[\alpha]_D = +28,05°$ (c = 2,026 in W.); dieses Salz wurde einmal in einer labilen Form, große Nadeln aus Essigester, F. 150°, $[\alpha]_D = +25,5°$ (c = 2,068 in W.), erhalten. — *l-Hyoscinbromcamphersulfonat*, $C_{17}H_{21}O_2N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, rechtwinklige Blättchen, F. 203—204° (korr.), $[\alpha]_D = +17,9°$ (c = 1,943 in W.) wurde bei der Spaltung von Hyoscin mit d-α-Brom-π-camphersulfosäure in kleiner Ausbeute erhalten; enthält vielleicht eine isomere Säure. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 974—82. Sept [27/6.] 1919. London, E. C. WELLCOME Chemical Research Labb.) FRANZ.

E. Biochemie.

Arthur Harden, *Adrian John Brown.* Nachruf auf den verstorbenen Forscher (1852—1919) mit Würdigung seiner hauptsächlichen Leistungen auf biochemischem Gebiete. (Biochemical Journ. **14**. 1—3. Febr.) SPIEGEL.

Hermann Schelenz, *Ein amerikanischer Apothekerarzt Crawford Williamson Long, Entdecker der Ätherbetäubung.* Nach einer Mitteilung des Journal of the Amer. pharm. assoc. ist nicht CHARLES F. JACKSON, sondern LONG als Erfinder der Äthernarkose anzusehen. Kurze Biographie des letzteren. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 243—44. 8/3. Cassel). BORINSKI.

Alexander Nathansohn, *Über capillarelektrische Vorgänge in der lebenden Zelle.* (Kurzes Referat nach Naturwissenschaften **7**. 909; s. C. **1920**. I. 135.) Eine Diskussion der Bedeutung der Elektroosmose für die Energietransformation im Protoplasma ergibt, daß die Ausnutzung der Energie eine für alle physiologischen Prozesse mit Ausnahme der Arbeitsleistung der Muskelkraft ausreichende ist. Es wird die doppelte Rolle dargestellt, die auf Grundlage der elektrolytischen Atmungstheorie den capillarelektrischen Vorgängen zuzuschreiben ist, erstens als treibende Kraft der physiologischen Oxydation, zweitens als Mittel zur Energietransformation, das vor allem in Wirksamkeit tritt, wenn zwangsweise Verschiebung von W. u. gel. Stoffen zur Erzielung von Sekretions- oder Resorptionsleistungen nötig ist, oder aber in komplizierterer Weise in den Mechanismus chemischer mechanischer oder formative Arbeitsleistung eingreift. (Kolloidchem. Beihefte **11**. 261—328. 15/12. [24/10.] 1919. Dresden.) BYK.

Karl Höfler, *Über den zeitlichen Verlauf der Plasmadurchlässigkeit in Salzlösungen I.* Es wurde an den äußeren Grundgewebszellen aus den Stengelinternodien von Tradescantia elongata und mit der gleichen Methodik wie früher (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **36**. 423; C. **1919**. I. 745) der Verlauf der Salzaufnahme in die lebenden Protoplaste während längerer Beobachtungszeiten untersucht. Wenn die Protoplaste nach etwa 2 stündiger Plasmolyse ihre Endform erreichen und die direkte Messung beginnen kann, ist die Permeabilität noch typisch, nicht herabgesetzt. Gleiche Nachbarzellen verhalten sich sehr ungleich. Auch dieselbe Zelle pflegt in aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten sehr ungleiche KNO_3-Mengen aufzunehmen. Der deutlichste Zug ist der ganz allmähliche Permeabilitätsanstieg in den Stunden vor dem Tode. Außerdem wurden bisher unbekannte reversible Permeabilitätsschwankungen am dauernd lebensfähigen Protoplasten nachgewiesen, die nicht als direkte Rk. auf äußere Einflüsse zu deuten sind. Bei lang dauernder Salzplasmolyse tritt bei vielen Zellen die von FITTING (Jahrb. f. wiss. Bot. **56**. 18) gefundene Abnahme der Permeabilität hervor. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**. 314—26. 23/12. [9/9.] 1919. Wien, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.). KEMPE.

1. Pflanzenchemie.

Cl. Grimme, *Über einige in Kamerun angebaute Sojabohnen.* Die Unters. erstreckte sich auf 4 Sorten, und zwar: „Pingen“, schwarz gefärbt, von nieren-

förmigen, mehr bohnenähnlichen Umrissen, gehörend zu Soja hispida platycarpa var. melanosperma Hz, „Cloud“, zu Soja hispida var. atrosperma Hz gehörend, ebenfalls schwarz, doch kurz oval u. gedrungen, „Haberland“, gelb, fast kugelig, u. „Swau“, weißlichgelb, gedrungen walzenförmig. Die beiden letzteren gehören zu Soja hispida tumida var. pallida Roxb. Bestimmt wurden äußere Merkmale, wie Farbe und Aussehen, Länge, Breite und Dicke, 1000-Korngewicht, sowie Rohnährstoffe und verdauliche Nährstoffe u. der Ölgehalt. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt (s. Original!), aus denen sich ergibt, daß wenigstens in vorliegendem Falle die schwarzen Sorten die ölreichsten Samen liefern, somit sich deren Anbau am meisten lohnen würde, wenn nicht das 1000-Korngewicht so bedeutend niedriger wäre als bei den hellen Sorten. Es muß deshalb die geerntete Samenzahl bei der Sortenauswahl ausschlaggebend sein. Die erhaltenen Öle wurden untersucht. Die dabei ermittelten Kennzeichen der Öle u. der aus ihnen erhaltenen Fettsäuren werden in Tabellen mitgeteilt.

Als Anstrichöllieferanten eignen sich wiederum am besten die schwarzen Sorten infolge ihrer durch die höhere Jodzahl bedingten stärkeren Trockenkraft, wobei die Sorte „Pingen“ als alleinige Vertreterin der Art Platycarpa einen großen Vorsprung vor den drei anderen hat. (Chem.-Ztg. **44**. 194. 4/3. Hamburg. Inst. f. angew. Botanik.) GRIMME.

Maximilian Nierenstein, *Der Farbstoff der roten Erbsengalle* („*Red Pea Gall*“). (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **115**. 1174; C. **1920**. I. 507.) Die bei manchen Gallen auftretende rote Färbung wird gewöhnlich der Ggw. von *Anthocyaninen* zugeschrieben, die sich von dem in den Gallen befindlichen Tannin ableiten sollen. Die Anthocyanine sind nach den neueren Unterss. Derivate der in den Pflanzen vorhandenen *Flavone*. Vf. hat den Farbstoff der „Red Pea“-Galle untersucht, die sich häufig auf den Blättern verschiedener englischer Eichen, namentlich auf Quercus pedunculata vorfindet und von Dryophanta divisa, Adler, verursacht wird. Es ergab sich, daß der Farbstoff, den Vf. *Dryophanthin* nennt, nicht mit den Flavonen oder Anthocyaninen zusammenhängt, sondern aus *Purpurogallin* u. 2 Mol. Dextrose besteht. Purpurogallin ist bisher in der Natur noch nicht gefunden worden. Dryophanthin leidet sich vom Pyrogallol ab, ebenso wie Gallotannin, und ist daher, wie letzteres, pathologischen Ursprungs. Dagegen kann Dryophanthin nicht als ein Anthocyanin angesehen werden, und das gleiche gilt wahrscheinlich für alle sogenannten Anthocyanine der Pflanzengallen. Diese roten Farbstoffe müssen daher als eine neue Gruppe der natürlichen organischen Farbstoffe zusammengefaßt werden, für die Vf. den Namen *Gallorubrone* vorschlägt.

Dryophanthin, $C_{23}H_{28}O_{15}$. Aus den mit Ä. und Chlf. entfetteten „Red Pea“-Gallen durch Extraktion mit A. Dunkelrote, bronzeglänzende Nadeln aus A., swl. in k. A., wl. in h. W. Sintert bei 216°. F. 219—220°. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid oder Bleiacetat dunkelrote Ndd. Durch Zusatz von NH_3 oder Alkali wird die rote, alkoh. Lsg. tiefblau, mit Säuren wieder rot. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in 2 Mol. Dextrose und 1 Mol. *Purpurogallin*, $C_{11}H_8O_5$. Dunkelrote Krystalle aus Eg. F. 274—275°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1328 bis 1332. Dezember [6/10.] 1919. Bristol. Univ. Biochem. Lab.) POSNER.

Antoine Němec, *Über die Glycerophosphatase der Samen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **93**. 94; C. **1919**. I. 552.) Die Lsgg. der Glycerophosphatase erwiesen sich auf Gelatine als völlig steril und verloren ihre Wirksamkeit durch Erhitzen auf 100°; die diastatische Natur der Glycerophosphatase ist damit einwandfrei bewiesen. Saure Rk. des Mediums begünstigt die Spaltung; das Optimum der Wrkg. wurde mit 0,06-n. H_2SO_4 erhalten. Die Rk. verläuft niemals quantitativ und folgt der Gleichung für eine bimolekulare Rk. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 153 bis

158. 5/2. 1920. [12/12. 1919.] Prag, Tschechische techn. Hochschule, Lab. f. Agrikulturchemie.) RICHTER.

John Augustus Goodson und **Hubert William Bentley Clewer**, *Untersuchung der Rinde von Croton gubouga. Isolierung der 4-Oxyhygrinsäure.* Die zerkleinerte Rinde von Croton gubouga wurde im Soxhlet nacheinander mit PAe., Ä., Chlf., Essigester und A. ausgezogen. Der alkoh. Extrakt wurde nach Entfernung eines schwarzen Teers durch W. und des Tannins durch Bleiacetat entbleit, eingedampft und mehrfach mit je 50 ccm absol. A. digeriert. Aus den alkoh. Lsgg. krystallisiert nach Abscheidung eines Sirups eine opt. akt. *4-Oxyhygrinsäure* (4 Oxy-1-methylpyrrolidin-2-carbonsäure), $C_6H_{11}O_3N$, farblose Nadeln oder Prismen mit 1 oder mehr H_2O aus W., zers. sich bei 242°, sll. in W., schmeckt wenig, gegen Lackmus sauer, nicht hygroskopisch, $[\alpha]_D = -85,4^0$ ($c = 5,2300$ in W.), gibt starke Pyrrolrk. — $Cu(C_6H_{10}O_3N)_2 + 4H_2O$, blaue Prismen aus A. — Die Konstitution der S. folgt aus der B. von Turicin und Betonicin bei der Einw. von CH_3J und NaOH (vgl. KÜNG, Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 217; C. **1913**. II. 444). — *Turicin*, $C_7H_{13}O_3N$, Prismen mit $1H_2O$ aus A., zers. sich wasserfrei bei 260°, schm. wasserhaltig bei etwa 249° und zers. sich bei 256°, etwas hygroskopisch, neutral gegen Lackmus, schmeckt süß, gibt starke Pyrrolrk., $[\alpha]_D = +41,5^0$ ($c = 1,8065$ in W.). — Hydrochlorid, Nadeln oder sechsseitige Tafeln aus absol. A., zers. sich bei 224°, reagiert sauer, $[\alpha]_D = +25,7^0$ ($c = 2,8000$ in W.). — $C_7H_{13}O_3N \cdot HAuCl_4$, gelbe Prismen aus W., zers. sich bei 230—232°. — *Betonicin*, $C_7H_{13}O_3N$, vierseitige Pyramiden aus A., zers. sich bei 252°, etwas hygroskopisch, schmeckt süß, ist neutral, gibt starke Pyrrolrk., $[\alpha]_D = -35,1^0$ ($c = 3,5050$ in W.). — Hydrochlorid, Nadeln oder Prismen aus absol. A., zers. sich bei 227°, nicht hygroskopisch, reagiert sauer, $[\alpha]_D = -24,8^0$ ($c = 3,5900$ in W.). — $C_7H_{13}O_3N \cdot HAuCl_4$, vierseitige gelbe Tafeln aus W., zers. sich bei 230—232°. — Aus dem PAe.-Extrakt werden Ameisen-, Valerian-, n-Octylsäure und ein Gemisch nichtflüchtiger gesättigter und ungesättigter Fettsäuren, sowie ein Phytosterin isoliert, während aus dem Ä.-Extrakt ein Phytosterolin, mkr. Krystalle aus Pyridin, F. etwa 250°, gewonnen wurde. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 923—33. August. [9/7.] 1919. London, E. C 1. WELLCOME Chemical Research Labb.) FRANZ.

Weitere Untersuchungen *über den Wert von Zimtrinden von der Goldküste.* 3 Proben, je eine von den landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Assuantsi (*a*), Coomassi (*b*) und Aburi (*c*) im Vergleich mit einer früher untersuchten Probe Bull. Imperial Inst. Lond. **16**. 146 [1918]) der Station von Tar quah (*d*), ergaben bei Destillationsverss.

	a)	*b)*	*c)*	*d)*
„Schweröl", das sich vom wss. Destillate trennte	1,5	1,6	1,4	1,18
„Leichtöl", das dem wss. Destillate mit Ä. entzogen wurde	0,3	0,4	0,3	0,30

Die chemische Unters. des Schweröles ergab:

	a)	*b)*	*c)*	*d)*
$D.^{15}_{15}$	1,038	1,042	1,041	1,042
Refraktionsindex n_D	1,594	1,606	1,603	1,603
Aldehyde, % etwa	74	88	86	86
Löslichkeit in 70%ig. A. (Raumteile) . . .	2,5	2,4	2,4	2,4

Diese Rinden erweisen sich somit hinsichtlich ihres Gehaltes an Öl und dessen Gehaltes an Aldehyd als sehr gut und als der Zimtrinde von Ceylon überlegen. (Bull. Imperial Inst. London **17**. 189—91. April-Juni 1919.) RÜHLE.

Die Frucht der südamerikanischen Nolipalme *als Ölquelle.* Es handelt sich um Elaeis melanococca, Gaertn. Die Früchte waren trocken, 0,8—1,0 Zoll lang u. 0,5—0,8 Zoll im Durchmesser, Gewicht im Mittel 2—5 g, Aussehen orange bis

gelbgrün; sie bestanden aus 16% Perikarp, 62% Schalen und 22% Kernen. Das Perikarp enthielt 8,1% W. u. 29,0% Öl. Dieses Öl war orangegelb u. schied ziemlich viel Stearin aus; seine Kennzahlen waren (die Zahlen in Klammer entsprechen westafrikanischem Palmöl von E. guineensis): $D._{15}^{100}$ 0,8636 (0,8586), E. der Fettsäuren 33,6° (36—46°, gewöhnlich 44—45°), SZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 29,7, VZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 199,0 (196—205), Jodzahl % 83,5 (53—57), Unverseifbares 0,7, l. flüchtige Säuren 0,7 (0,86—1,87), unl. flüchtige Säuren 0,5. — Die Kerne enthielten 7,2% W. 45,4% Öl. Das Öl war schwach gelb und hart u. von angenehmem Geruch und Geschmack; es entsprach etwa Palmkernöl und war wenig härter als Cocosöl; die Kennzahlen des Öles waren (die Zahlen in Klammer entsprachen westafrikanischem Palmkernöl von E. guineensis): $D._{15}^{100}$ 0,8651 (0,8731), E. der Fettsäuren 26,9° (20—25,5°), SZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 0,6, VZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 234,0 (243—255), Jodzahl % 27,7 (10,3—17,5), Unverseifbares 0,8, l. flüchtige Säuren 1,4 (5,0—6,8), unl. flüchtige Säuren 3,0 (10,0—12,0). (Bull. Imperial Inst. London **17**. 186—89. April-Juni 1919.) RÜHLE.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

F. Mezger, *Über ein neues Sterilisiergefäß.* Beschreibung eines Sterilisiergefäßes, das eine Entnahme von Fl. unter Bewahrung der Keimfreiheit des in dem Gefäße zurückbleibenden Flüssigkeitsrestes gestattet. (Münch. med. Wchschr. **67**. 292. 5/3. Kissingen.) BORINSKI.

Karl Klein, *Ein neuer Diphtherienährboden.* 9 Teile Serum werden mit 1 Teil offizineller Natronlauge 2 Tage bei 37° gehalten, das Gemisch wird mit Salzsäure neutralisiert, mit 4 Teilen Nähragars versetzt und bei 105° ½ Stde. erhitzt. Der Nährboden ist, sicher sterilisierbar, durchsichtig, haltbar, gießbar und sparsam im Serumverbrauch. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 297. 11/3. Cöln, Hyg. Inst. der Univ.) BORINSKI.

D. Mezincescu, *Über einen dem Choleravibrio ähnlichen Mikroorganismus, Vibrio 150/151 Bacau.* Aus dem Stuhl eines mit Cholerasymptomen Erkrankten wurde ein Vibrio isoliert, der sich kulturell wie ein Choleravibrio verhielt, aber keine spezifische Agglutination gab; auch der PFEIFFERsche Vers. war negativ. C. r. soc. de biologie **83**. 164—66. 21/2.) JOACHIMOGLU.

Paul Fabry, *Über die Agglutinabilität abgeschwächter Bakterien.* Es ist bekannt, daß frisch aus dem Blut eines Patienten gezüchtete Typhusbacillen gegen die Wrkg. eines spezifisch agglutinierenden Serums viel weniger empfindlich sind, als ein im Laboratorium längere Zeit gezüchteter Stamm. Noch leichter agglutinierbar sind die Typhusbacillen, wenn man sie in alkal. Bouillon mit Zusatz von steigenden Mengen einer 5%ig. Carbolsäurelsg. züchtet. Durch wiederholtes Überimpfen werden Typhusbacillen noch in einer Bouillon lebend erhalten, die 0,1 ccm der genannten Carbolsäurelsg. auf 5 ccm Bouillon enthielt. Verss. mit Cholera-, Dysenterie- und Milzbrandbacillen sollen später mitgeteilt werden. (C. r. soc. de biologie **83**. 201—2. 28/2. Liége, Bakt. Inst. der Univ.) JOACHIMOGLU.

Erich Hoffmann, *Über eine der Weilschen Spirochäte ähnliche Zahnspirochäte des Menschen (Spir. trimerodonta) und andere Mundspirochäten.* Für eine Mundspirochäte, die morphologisch vollständig dem Typus der WEILschen Spirochäte entspricht, schlägt Vf. die Bezeichnung Spirochaete trimerodonta vor. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 257—59. 4/3. Bonn, Univ.-Hautkl.) BORINSKI.

Wedemann, *Lebensdauer von Tuberkelbacillen in einigen Milchprodukten.* Milch von eutertuberkulösen Kühen wurde in rohem Zustand nach längerem Aufbewahren bei Zimmertemp., nachdem sie weitgehende Veränderungen erlitten hatte, und die Zersetzungsprodd. der anderen reichlich vorhandenen Bakterien auf die Tuberkelbacillen eingewirkt hatten, an Meerschweinchen subcutan verimpft. Aus

der Milch wurden nach der freiwilligen Säuerung der Quark und die Molken gewonnen und nach verschieden langer Zeit ebenfalls verimpft. Ferner wurde die Einw. der Kefir- und Joghurthgärung, sowie von einige Zeit (bis 14 Tage) aufbewahrter tuberkelbacillenhaltiger Buttermilch untersucht. Es zeigte sich, daß die bei der Aufbewahrung roher Milch und der genannten Milchprodukte sich abspielenden Prozesse Tuberkelbacillen nicht vernichten. (Ztsch. f. Fleisch- u. Milchhyg. **30**. 49—50. 15/11. 1919. Berlin-Lichterfelde.) Borinski.

M. Fouassier, *Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch aus der Milch gezüchtete Mikroorganismen.* Vf. hat aus frisch pasteurisierter Milch Bakterien gezüchtet, die in Reinkultur H_2O_2 energisch zersetzen. Es sind in den meisten Fällen sporenhaltige Bakterien (Subtilisgruppe), die ein l. Ferment bilden. Hierdurch wird erklärt, daß frisch pasteurisierter Milch zu Konservierungszwecken zugesetztes H_2O_2 nach kurzer Zeit wieder verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 145—47. 12/1.) Borinski.

Bugge und **Kießig**, *Weitere Untersuchungen über den Keimgehalt der Muskulatur normaler Schlachttiere.* Von Conradi (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **1909**. 341) und anderen Autoren ist bereits festgestellt, daß in den n. Organen gesunder Schlachttiere Bakterien vegetieren können. Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Verss. zur weiteren Klärung der Frage folgendermaßen zusammen: Fleichstücke gesunder, normal geschlachteter Tiere werden nach Anwendung der Conradischen Anreicherungsmethode in einem gewissen Prozentsatz keimhaltig befunden, in um so größerer Zahl, je oberflächlicher die Muskeln, denen sie entnommen wurden, gelegen, u. je weniger sie von Fascien umgeben sind. Hiernach sind die an Radius und Tibia gelegenen, von Fascien völlig eingeschlossenen Strecker u. Beuger der Vorder- und Hinterschenkel zur bakteriologischen Untersuchung des Fleisches notgeschlachteter Tiere sehr geeignet. Die Zahl der keimhaltigen Proben wächst mit der Zeit, die zwischen der Schlachtung, der Entnahme der Proben und der Erhitzung im Ölbad verstreicht. Werden in einem Teile der angereicherten Muskelstücke Keime verschiedener Art gefunden, so ist mit einem postmortalen Eindringen dieser Keime in das Fleisch zu rechnen. Werden in allen oder einem großen Teile hauptsächlich Keime gleicher Art angetroffen, so hat eine Infektion des scheinbar gesunden Tieres zu Lebzeiten stattgefunden. Eine intravitale Infektion gesunder Tiere im Sinne Conradis konnte nicht festgestellt werden. Der endgültige Beweis für die intravitale Infektion des Körpergewebes gesunder Tiere ist mit der Anreicherungsmethode an gewerbsmäßig geschlachteten Tieren nicht zu erbringen. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **30**. 17—20. 15/10. 34—38. 1/11. 53 bis 56. 15/11. 1919. Kiel, Tierseucheninst. d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Schleswig-Holstein.) Borinski.

4. Tierphysiologie.

S. Cohn, *Leitsätze einer Säftelehre.* Vf. entwickelt die Grundzüge einer Säftelehre, die ihren Stützpunkt in der Annahme einer Affinität der Alkalien (K u. Na) zu den Kolloiden (Eiweiß, Lecithin) besitzt, und sucht, mit dieser die wichtigsten physiologischen u. pathologischen Erscheinungen zu deuten. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 230—33. 8/3.) Borinski.

Arnold Orgler, *Der fördernde Einfluß des Fettes in der Ernährung des Kindes.* Das Fett besitzt für den Ansatz von Eiweiß u. Salzen bei vielen Säuglingen nicht denselben fördernden Einfluß wie die Kohlenhydrate, ist aber für die Sicherheit des Gedeihens und für die Widerstandsfähigkeit des Organismus unbedingt notwendig. Fett und Kohlenhydrate können sich nur innerhalb gewisser Grenzen vertreten. Eine völlige Ersetzbarkeit des Fettes durch Kohlenhydrate, wie sie

PIRQUET behauptet, ist aus den angeführten Gründen auf die Dauer nicht möglich. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 290—92. 11/3. Berlin.) BORINSKI.

H. Kleinschmidt, *Das Fett als schädigender Faktor in der Säuglingsnahrung.* (Vgl. ORGLER, Dtsch. med. Wchschr. **46**. 290; vorst. Ref.) Eine Besprechung der schädigenden Einflüsse, die das Fett bei der Säuglingsernährung unter bestimmten Bedingungen äußern kann, unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 292—95. 11/3. Berlin-Weißensee.) BORINSKI.

John Addyman Gardner und **Francis William Fox**, *Über die Verdaulichkeit der Kakaobutter.* Teil I. Stoffwechselverss. an Menschen zeigen, daß Kakaobutter zwar weniger gut verdaut wird, als Butter, aber immerhin befriedigend ausgenutzt wird. Dabei wurde nur zuweilen nach Genuß großer Mengen eine leichte Abführwrkg. festgestellt, sonst keine unerwünschte Wrkg. (Biochemical Journ. **13**. 368—77. Dez. [21/9.] 1919. Univ. of London, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

James Herbert Paul und **John Smith Sharpe**, *Die Beziehung des Lecithins zum Wachstumskreise bei Crustaceen.* Wie schon früher (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **35**. 88. 232) gezeigt wurde, nimmt bei den Crustaceen in der Zeit, die zum Abwerfen des Panzers führt, der Gehalt an Fett, Glykogen und Ca in der Leber zu, während gleichzeitig die Zellmitose sehr schnell verläuft. Neue Verss. an Krabben (Cancer pagurus) zeigen, daß dabei die phosphorhaltigen Lipoide, als Lecithin berechnet, in der Leber sowohl absolut als im Verhältnis zum Gewicht des Körpers und der Leber abnehmen. In Übereinstimmung mit Feststellungen bei anderen Vorgängen zeigt sich also, daß in der Crustaceenleber das Phosphorlipoid abnimmt, wenn die Zellteilung fortschreitet, und die Kerne, wenn auch nicht die Zellkörper, wachsen. Da der Panzer aus $CaCO_3$ besteht, der P also nicht mit dessen B. in Zusammenhang stehen kann, ist sehr wahrscheinlich, daß mindestens ein Teil des P der Nucleoproteinmolekel den Lipoiden entstammt. (Biochemical Journ. **13**. 487 bis 490. Dez. [24/11.] 1919. Univ. of Glasgow, Physiol. Dep.; Millport, Marine Biolog. Station.) SPIEGEL.

A. Kühn, *Zur Methodik der Kieselsäuredarreichung bei Lungentuberkulose.* Als zweckmäßige Darreichungsform für SiO_2 werden *Silicoltabletten* mit konstantem Gehalt von eiweißgebender kolloidaler SiO_2 empfohlen. Auch kolloidale SiO_2 wird in fl. Form in größeren Mengen gut vertragen. Die pharmakologische Prüfung der Präparate wurde von **Gonnermann** ausgeführt. Bei einem Patienten mit n. Harn fanden sich 33 mg Kieselsäure im Liter; nach tagelangem Genuß von 0,6 g Kieselsäure in Tablettenform 53 mg, nach 1,2 g SiO_2 60 mg im Liter. In zwei Fällen vorgeschrittener Tuberkulose wurden nur geringe Teile der gereichten SiO_2 im Harn gefunden, wahrscheinlich infolge gestörter Resorption infolge sekundärer Magen- und Darmstörungen. Verss. von **Zuckmeyer** über die Resorption kolloidaler SiO_2 führten zu folgendem Ergebnis: Von 0,2 g Kieselsäure in fl. Form wurden innerhalb der ersten 15 Stdn. 55% im Harn wieder ausgeschieden, in den weiteren 9 Stdn. dann noch 5%. In einem anderen Vers. innerhalb der ersten 15 Stdn. von 0,2 g SiO_2 in fester Form (Tabletten) 31% der Einnahme. Beim Vers., Kieselsäure mit Kalk und Phosphor zusammen zu geben, wurden nur 2% der Einnahme in 24 Stdn. durch den Harn wieder ausgeschieden. Es kommt wohl bei dieser Verb. zur B. eines in W. und Salzsäure unl. Nd. Von GONNERMANN ist auch das *Blut* auf den Gehalt an SiO_2 untersucht worden. Im Normalblut (Asche) fand sich 2,26% SiO_2, nach Kieselsäurebehandlung (Tee und 0,15 g in Tabletten) 2,63%, in einem anderen Falle statt vorher 2,129% der Asche nach 6 Tage langem Einnehmen von 0,6 g Kieselsäure täglich in Tablettenform 2,470%. Auch subcutan oder intramuskulär läßt sich nach Verss. des Vfs. die Kieselsäure dem Körper zuführen. Die klinischen Erfolge waren günstig, doch betont Vf., daß

die sonstige Behandlungsweise der Tuberkulose durch die SiO_2-Behandlung nicht verdrängt werden soll. (Münch. med. Wchschr. **67**. 253—55. 27/2. Rostock.) Borinski.

Lucien Dreyfus, *Über Säurevergiftung per rectum.* 40 ccm einer 3%ig. *Buttersäurelsg.*, in das Rectum eines Kaninchens gebracht, führen innerhalb 1 Stde. zum Tode. Die gleiche Dosis in den Magen gebracht, tötet die Tiere erst nach 6 Tagen. Ähnliche Resultate wurden mit *Milchsäure*, *Essigsäure*, sowie mit dem Essig des Handels erhalten. (C. r. soc. de biologie **83**. 136—38. 14/2.) Joachimoglu.

Paul Rosenstein, *Der Unfug mit Phenolphthalein.* Die von Schliep (vgl. Münch. med. Wchschr. **66**. 1294; C. **1920**. II. 221) mitgeteilte Liste der phenolphthaleinartigen Mittel ergänzt Vf. noch durch „Boxbergers Kissinger Pillen". Er hat nach Genuß derselben eine schwere hämorrhagische Nephritis beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **67**. 263. 27/2. Berlin.) Borinski.

Charles Mattei, *Die Ausscheidung des Emetins im Urin beim Menschen nach intravenöser Injektion des salzsauren Salzes.* Die Ausscheidung des Emetins findet sehr unregelmäßig statt und dauert sehr lange. Dies erklärte die in vielen Fällen beobachtete cumulative Wrkg. (C. r. soc. de biologie **83**. 225—26. 28/2.) Joachimoglu.

H. Busquet und **L. Niquet**, *Vasokonstriktorische Wirkung der organischen Bestandteile der Mistel auf die Nierengefäße.* (Vgl. Gaultier u. Chevalier, C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 941; C. **1908**. I. 270; Chevalier, C. r. soc. de biologie **64**. 2/1. 1908.) Die organischen Bestandteile (frei von Alkaloiden) der Mistel (Viscum album) rufen, bei Hunden intravenös injiziert, eine Zusammenziehung der Nierengefäße hervor. Die Wrkg. ist unabhängig vom Zentralnervensystem. Bei chronischen Nephritiden kann die therapeutische Anwendung der Pflanze als Blutdruck herabsetzendes Mittel in Frage kommen. (C. r. soc. de biologie **83**. 153—55. 14/2.) Joachimoglu.

C. O. Jensen, *Mit Thyreoideapräparaten hervorgerufene Umwandlung beim Axolotl.* Die Metamorphose konnte bei der neotenischen Larve von Amblystoma mexicanum (Axolotl) mit Sicherheit durch Fütterung mit Thyreoideapräparaten vom Kalb herbeigeführt werden, auch wenn ein hoher Wasserstand im Terrarium ihrem Eintreten entgegenwirkte. Als der wirksame Bestandteil der Präparate erwies sich das Jodothyrin, während andere Jodpräparate wirkungslos blieben. Auch durch intraabdominale Injektion von sehr schwachen Dosen von Jodothyrin wurde die Metamorphose — teilweise unter Vergiftungserscheinungen — ausgelöst; sie nahm den normalen Verlauf und war 20—27 Tage nach der Infektion beendet. Bei Necturus konnte keine zweifelsfreie und bei Proteus nur eine geringe Wrkg. von Thyreoideapräparaten nachgewiesen werden. Bei den Larven von Petromycon sind die Thyreoideastoffe vom Kalb ganz wirkungslos. (Oversigt Kgl. Danske Videnskabernes Sels. Forhandl. **1916**. Nr. 3. 18 Seiten. 6/3. 1920. [17/12.* 1915.] Sep. v. Vf.) Günther.

Marie Parhon, *Über den Glykogengehalt der Leber und der Muskeln bei parathyreoidektomierten Tieren.* Bei Hunden, denen die Epithelkörper durch Operation entfernt waren, war der Glykogengehalt der Leber und der Muskeln bedeutend vermindert, in der Leber von 2,871% auf 0,215%, in den Muskeln auf ca. $^1/_7$. Durch die Krämpfe, die nach der Operation eintreten, findet ein übermäßiger Verbrauch von Kohlenhydraten in den Muskeln statt. Das Sekret der Parathreoidae setzt den Kohlenhydratverbrauch des Körpers herab; wahrscheinlich durch Herabsetzung der Erregbarkeit der Muskeln. (C. r. soc. de biologie **83**. 140—42. 14/2.) Joachimoglu.

Jacques Parisot und **P. Simonin**, *Die Wirkung der Echinokokkenflüssigkeit auf den Kreislauf und die Atmung.* Echinokokken, in Mengen von 15—20 ccm einem Kaninchen von 2 kg Körpergewicht intravenös injiziert, setzt den Blutdruck herab und verlangsamt die Herzaktion, die später wieder beschleunigt werden kann.

Die Intensität der Wrkg. hängt von der Größe der Dosis ab. Die Atmung wird beschleunigt und dann verlangsamt, zuweilen bis zum Stillstand. Zuweilen wird ein dem CHEYNE-STOKESschen ähnlicher Atemtypus beobachtet. (C. r. soc. de biologie **83**. 149—51. 14/2.) JOACHIMOGLU.

P. Remlinger, *Lähmungserscheinungen bei Kaninchen, vom Rückenmark herrührend, nach Einimpfung normaler homologer Nervensubstanz.* Unter hundert Kaninchen, die wiederholt intramuskulär und subcutan mit einer Aufschwemmung von Gehirnsubstanz eines gesunden Kaninchens behandelt wurden, erkrankte eins mit Lähmung der hinteren Extremitäten und starb nach 2 Monaten. Die Krankheitssymptome ähneln den zuweilen nach der Wutschutzimpfung bei Menschen beobachteten. (C. r. soc. de biologie **83**. 171—73. 21/2.) JOACHIMOGLU.

A. Ch. Hollande und **J. Gaté**, *Chemotherapie der Tuberkulose durch Kupferkaliumcyanid.* Ein als *Cyanocuprol* bezeichnetes Doppelsalz übt in schwachen Dosen keine baktericide Wrkg. auf die Tuberkelbacillen aus. Nach Injektion von 2 mg an Meerschweinchen wird eine Herabsetzung der Zahl der roten Blutkörperchen und eine Vermehrung der mononucleären Leukocyten beobachtet. Später kommt es zu einer Vermehrung der Polynucleären, die etwa 48 Stdn. nach der Injektion beendet ist. Bei der experimentellen Tuberkulose an Meerschweinchen wird nach der Behandlung mit Kupferkaliumcyanid eine Hyperämie um die Tukerkeln beobachtet, die später mit Bindegewebe durchsetzt sind. Bei der Behandlung von tuberkulösen Menschen muß mit der Dosierung vorsichtig verfahren werden, da bei den Meerschweinchen zuweilen Haarausfall und trockne Gangrän der Extremitäten beobachtet wurde. (C. r. soc. de biologie **83**. 178—80. 21/2.) JOACHIMOGLU.

Ulrich Friedemann, *Therapeutische Erfahrungen aus der diesjährigen Grippeepidemie. Eucupin* zeigte keine Wrkg. *Chinin* u. *Optochin* scheinen sich besser zu bewähren. In einzelnen Fällen hat *Salipyrin* in großen Dosen (dreimal täglich 1 g) gute Dienste geleistet. Für die Behandlung der durch Pneumonie komplizierten Grippe werden Hinweise gegeben. Die Erfahrungen mit Grippeserum (Herst.: Sächsisches Serumwerk) lassen bei der völligen Unschädlichkeit dieser Behandlungsart seine Anwendung empfehlenswert erscheinen. Seine Wrkg. scheint unspezifisch zu sein, denn in einigen Fällen wurden durch n. Pferdeserum gleichfalls günstige Ergebnisse erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 283—85. 11/3. Berlin, Infektionsabt. des städt. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) BORINSKI.

Friedrich Loeffler, *Flüssiges Menschenfett.* Vf. hat aus menschlichem Fettgewebe operativ gewonnenes Fett therapeutisch verwertet, wie HOLLÄNDER, der für das ausgelassene Menschenfett den Namen „*Humanol*" eingeführt hat. Humanolinjektionen haben sich zur Vermeidung von Verwachsungen und bei beginnender Gicht der Gelenke gut bewährt. Bei tuberkulösen Gelenkerkrankungen verursachten sie Reizerscheinungen. An Stelle des Jodoformglycerins hat sich Jodoformhumanol bewährt. (Umschau **24**. 170—71. 28/2. Halle.) BORINSKI.

Balthazard und **Marcelle Lambert**, *Toxikologische Untersuchungen über die akute Alkoholvergiftung beim Menschen.* (*Quantitative Bestimmung des Alkohols in Organen und organischen Flüssigkeiten der Leiche bei akuter Alkoholvergiftung.*) Die quantitative Best. des A. nach dem Verf. von NICLOUX in der Leiche bei einem Falle von akuter Alkoholvergiftung ergab in Urin und Blut 5,5‰, Gehirn 4,5‰, Milz 5‰, Leber 2,5‰, Niere 4,5‰, Lunge 6‰, Herz 4,5‰, Muskeln 4,25‰, Mageninhalt 10,25‰, also eine fast gleichmäßige Verteilung des A. im Körper. Der Alkoholgehalt von 1000 Tln. Blut der Leiche stellt die minimale Alkoholmenge vor, die pro Kilogramm Körpergewicht intra vitam aufgenommen worden ist. In 3 anderen Fällen von Alkoholvergiftung betrug der Gehalt des Urins, bezw. des Blutes und des Gehirns 4—5‰. In Organen abstinenter Menschen findet sich kein A. Die quantitative Unters. der Organe auf A. ist für die Diagnose der Alkohol-

vergiftung von großer Wichtigkeit. In der Praxis genügt es, wenn das Blut und der Urin untersucht werden. Auch mehrere Tage nach dem Tode liefert die Unters. noch brauchbare Resultate. Inwieweit die Verwesung der Leiche zu falschen Resultaten führen kann, soll in einer späteren Abhandlung erörtert werden. (C. r. soc. de biologie **83**. 173—77. 21/2.) Joachimoglu.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

F. Plaut, *Untersuchungen über die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen im Citratblut bei Nerven- und Geisteskrankheiten.* Verhindert man die Gerinnung des Pferdeblutes dadurch, daß man es in eine Lsg. von Natrium citricum einfließen läßt, so senken sich die roten Blutkörperchen schneller als die weißen. Gewisse Krankeitsformen zeichnen sich durch eine stark hervortretende Beschleunigung der Sedimentierung aus. Bei männlichen Kranken unterscheidet sich die Mehrzahl der Fälle von Paralyse, Lues und Arteriosklerose von der Mehrzahl der Fälle von Psychopathie, Melancholie, Dementia praecox und Epilepsie durch solche Beschleunigung. Sie wird durch Agglutination der Blutkörperchen herbeigeführt. Die Unterschiede des Agglutinationsgrades treten in der Regel nur unter dem Einfluß der Citrierung in Abhängigkeit von der Konz. der Salzlsg. deutlich hervor. Frauen sedimentieren schneller als Männer; auch die weiblichen Paralysen zeigen Beschleunigung gegenüber anderen Krankheitsformen. Die Werte sind aber hier weniger stabil und durch physiologische Einflüsse (Menstruation?) beeinflußbar. (Münch. med. Wchschr. **67**. 279—82. 5/3. Deutsche Forschungsanstalt f. Psychiatrie.) Borinski.

P. Govaerts, *Die Rolle der Opsonine bei der Häufchenbildung zwischen Bakterien und Blutplättchen.* Werden Mikroorganismen (Staphylokokken oder Paratyphus B) mit gewaschenen Blutplättchen in physiologische NaCl-Lsg. gebracht, so bleibt das Gemisch vollkommen homogen. Es bildet sich kein Nd. Im Plasma mit 1% Oxalatzusatz schlagen sich die Bakterien an die Blutplättchen nieder. Im frischen Serum geht dieser Prozeß viel schneller vor sich, nach $^1/_2$ Stde. Erhitzen auf 60° nicht mehr. Die Präcipitatbildung ist nicht durch die agglutinierende Wirkung des Serums auf die Blutplättchen bedingt. (C. r. soc. de biologie **83**. 196—97. 21/2.) Joachimoglu.

P. Govaerts, *Die Technik des Studiums der Häufchenbildung zwischen Bakterien und Blutplättchen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 196; vorst. Ref.) Injiziert man einem Kaninchen wenig virulente Bakterien, so werden sie sofort in Haufen von Blutplättchen in den Capillaren zurückgehalten und von den Phagocyten gefressen. Sehr virulente Bakterien werden von den Blutplättchen nicht zurückgehalten, sie führen zu einer Sepsis. Entweder findet eine Agglutination der Blutplättchen statt, die die Bakterien adsorbieren, oder es handelt sich um eine physikalische Veränderung der Oberfläche der Bakterien. Diese Erscheinung wäre abhängig von den sog. Opsoninen. Ein Verf. zum Studium dieser Erscheinungen wird eingehend beschrieben. Die Agglutination der Bakterien und Blutplättchen stellt sich als eine Häufchenb. dar. Diese Häufchen sinken zu Boden, während die Fl. darüber klar wird; werden die Blutplättchen unter sich ohne Beteiligung der Bakterien agglutiniert, so bleibt die darüberstehende Fl. trübe. Wenn Bakterien u. Blutplättchen isoliert bleiben, so bleibt das Gemisch gleichmäßig getrübt ohne Häufchenb. Die Erscheinungen können auch u. Mk. im ungefärbten oder nach Romanowski gefärbten Präparat studiert werden. (C. r. soc. de biologie **83**. 197—99. 28/2.) Joachimoglu.

Noël Fiessinger, *Die Immunität der Bienenmotte gegen Tuberkulose.* Vf. bestätigt die von Metschnikoff u. Metalnikoff gefundene Immunität der Bienenmotte (Galleria melonella) gegenüber Tuberkelbacillen. Extrakte der mit großen Mengen Bacillen infizierten Tiere, Meerschweinchen subcutan injiziert, bewirken den

Tod dieser an allgemeiner Tuberkulose, auch wenn man die Motten bis zu 8 Stdn. nach der Infektion am Leben läßt. Nach 5—8 Stdn. sind die Tuberkelbacillen im Körper der Bienenmotte nur ausnahmsweise nachweisbar, da sie offenbar ihre Säurefestigkeit verloren haben, aber nicht vollständig gelöst. Im Körper der Bienenmotte sind hiernach keine bakteriolytischen Substanzen enthalten. (C. r. soc. de biologie **83**. 147—48. 14/2.) JOACHIMOGLU.

S. Metalnikow, *Über die Verdauung der Tuberkelbacillen im Körper der Raupe der Bienenmotte* (*Galleria melonella*). Nach der Injektion von Tuberkelbacillen in die Raupen sieht man in Schnitten die Bacillen haufenweise von Leukocyten umgeben. Sie werden in ein schwarzbraunes Pigment umgewandelt. Man findet Tuberkelbacillen, die nach ZIEHL gut gefärbt werden, und andere Bacillen, die bereits verdaut und in Pigment umgewandelt sind. Das Resultat ist abhängig von der Qualität und der Quantität der injizierten Bakterienaufschwemmungen. Wenn die Raupen große Mengen der Bacillen erhalten haben, so findet die Verdauung viel langsamer statt, u. findet man selbst einige Tage nach der Injektion färbbare Tuberkelbacillen. Diese Beobachtungen erklären die Ergebnisse FIESSINGERS (C. r. soc. de biologie **83**. 147; vorst. Ref.). Die Immunität der Raupen gegen Tuberkelbacillen ist bedingt durch Fermente, die sich in den Phagocyten finden. Alle Verss., diese Fermente zu isolieren und sie in der Therapie der Tuberkulose zu verwenden, sind bis jetzt ohne Resultate geblieben. (C. r. soc. de biologie **83**. 214—15. 28/2. Institut Pasteur, Laboratoire MESNIL.) JOACHIMOGLU.

Felix Klopstock, III. *Kaltblütertuberkelbacillen als Schutz- und Heilmittel der menschlichen Tuberkulose.* (II. vgl. Dtsch. med. Wchschr. **46**. 6; C. **1920**. I. 349.) Unter Berücksichtigung des vorliegenden experimentellen und klinischen Materials hält Vf. durch die Impfung mit Kaltblütertuberkelbacillen eine vorübergehende Steigerung der Immunkräfte des Körpers, einen Anreiz zur Heilungstendenz für möglich. Die Eigenschaft haben aber nicht nur das FRIEDMANNsche Mittel oder Schildkrötentuberkelbacillen, sondern alle avirulenten Tuberkelbacillentypen. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 260—62. 4/3. Berlin, Univ.-Poliklin. f. Lungenkr.) BORINSKI.

Jacques Parisot und **P. Simonin**, *Untersuchungen über die mit Echinokokkenflüssigkeit erzeugte Anaphylaxie.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 149; C. **1920**. I. 716.) Bei Meerschweinchen und Kaninchen kann durch intravenöse oder intracardinale Injektion von Echinokokkenfl. Anaphylaxie erzeugt werden. Im Serum der sensibilisierten Kaninchen konnte im Incubationsstadium durch die Präcipitation oder Komplementablenkung der spezifische Antikörper nicht immer nachgewiesen werden. Die Anaphylaxie mit Echinokokkenfl. ist nicht streng spezifisch. (C. r. soc. de biologie **83**. 151—53. 14/2.) JOACHIMOGLU.

6. Agrikulturchemie.

Harrassowitz, *Kurt Vogel von Falckenstein* †. Nachruf. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **9**. 72—76.) BISTER.

L. Cassel, *Betrachtungen über das Insaatschießen der Rüben im ersten Vegetationsjahre.* Das vorzeitige Blühen der Zuckerrübe wird beeinflußt durch die während und nach dem Keimen herrschende Bodenfeuchtigkeit. Es wird daher empfohlen, die abgeriebenen Samen bei abnehmendem Monde nicht zu tief zu legen u. nicht zu sehr zu behäufeln. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **37**. 131—40. Okt. 1919. Génermont.) HARTOGH.

J. Kuijper, *Zusammenfassende Bearbeitung der Ergebnisse der Versuchsfelder für Zuckerrohranbau in Java. Die Ergebnisse der Jahre 1917 und 1919.* Nach sehr eingehender Besprechung der Sortenwahl werden die Düngeverss. und die Pflanzungsart besprochen.

Von den sehr zahlreichen Stickstoffdüngern hat *Ammoniumsulfat* am besten

abgeschnitten und selbst *Chilesalpeter* um etwa 1,5%, *Kalkstickstoff* u. *Stalldünger* um ein geringes übertroffen. Auch sogen. Normalmist wirkte nicht, Gründüngung war unsicher. Melasse war in Sandböden recht vorteilhaft. Die Verss. über die beste Düngezeit zeigten, daß die beliebte späte Kopfdüngung mit Ammoniumsulfat nicht vorteilhaft ist. Die Pflanzproben zeigen, daß in engem Verband nicht zu tief (3—6″) gepflanzte Stecklinge bei guter Bodenbearbeitung und späterem Aufbinden der Halme die besten Ausbeuten geben. (Archief Suikerind. Nederland. Indie **1919**. 2245—2320. Sep. v. Vf. 15/2. 1920. [Aug. 1919.] Pasoeroean. Versuchsstation d. Java-Zuckerind.) HARTOGH.

F. Bibliographie.

Arendt, R., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie u. Mineralogie. 14. Auflage von **L. Dörmer**. Leipzig 1919. gr. 8. VI u. 154 SS. mit 1 colorierten Tafel u. 145 Figg. Halbleinenband. Mark 5.

Arndt, F., Kurzes Chemisches Praktikum für Mediziner u. Landwirte. 3. Auflage. Berlin 1920. 8. VIII u. 96 SS. Pappbd. Mark 9.

Bauer, H., Chemie der Kohlenstoffverbindungen. (4 Teile.) Tl. 2: Aliphatische Verbindungen. 3. Auflage. Berlin 1920. 12. 126 SS. Mark 1,60.

Berndt, G. W., Kompendium der Experimentalphysik. (Kollegienhefte. Band 2.) 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1920. 8. XII u. 211 SS. mit 59 Figg. Pappband. Mark 16, durchschossen Mark 19.

— Physikalisches Wörterbuch. Leipzig 1920. kl. 8. V u. 200 SS. mit 81 Figg. Pappband. Mark 4.

Börnstein, R., Sichtbare und unsichtbare Strahlen. 3., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1920. 8. 120 SS. mit 71 Figg. Mark 2.

Bordier, C., Guide pratique du Préparateur en Pharmacie. Paris 1919. 8. (Fr. 5.)

Braun, K., Die Fette und Öle. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin 1920. 12. 155 SS. Mark 1,60.

Buchner, G., Das Ätzen und das Färben der Metalle. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin 1920. VII u. 164 SS. mit 4 Figg. Mark 9.

Dingler, H., Die Grundlagen der Physik. Synthetische Prinzipien der mathematischen Naturphilosophie. Berlin 1919. 8. XV u. 157 SS. Mark 11.

Einstein, A., Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.) 5. Auflage. Braunschweig 1920. gr. 8. IV u. 82 SS. Mark 2,80.

Simmonds, C., Alcohol. Its production, properties, chemistry and industrial applications; with chapters on methyl-alcohol, fusel-oil and spirituous beverages. London 1919. 8. cloth. (21 s.)

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. (2 Bände.) Bd. II: Qualitative Analyse. 8., vermehrte Auflage. Wien 1919. 8. IX u. 764 SS. mit 131 Figg. Mark 35.

Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Auflage, bearbeitet von L. ASCHER, W. BERTELSMANN u. a., herausgegeben von A. GÄRTNER. (8 Bände u. 1 Ergänzungsband.) Lieferung 32 u. 33 (Bd. I. Abteil. 2 u. Bd. II. Abteil. 5): Hygiene des Bodens von **A. Gärtner**; Kanalisation von **H. Metzger**. Leipzig 1919. Lex. 8. SS. I—IV u. 289—394, I—V u. 754—1058 mit 242 Figg. Subskriptionspreis Mark 30. Einzelpreis Mark 37,50.

Band I (Wasser u. Boden), jetzt vollständig, 398 SS. mit 107 Figg. Subskriptionspreis Mark 22,50, Einzelpreis Mark 28. — Bd. II (Städtereinigung), jetzt vollständig, 1063 SS. mit 510 Figg. Subskriptionspreis Mark 60,30, Einzelpreis Mark 75,40.

Schluß der Redaktion: den 19. April 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 20. (Wiss. Teil.) 19. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe und **G. Urbain**, *Bericht des internationalen Ausschusses für Atomgewichte für 1919—1920.* Die für 1920 vorgeschlagene neue Atomgewichtstabelle weist gegenüber der zuletzt veröffentlichten folgende Änderungen von At.-Geww. auf: *Argon* = 39,9, *Bor* = 10,9, *Gallium* = 70,1, *Thorium* = 232,15, *Yttrium* = 89,33. Außerdem wird für das At.-Gew. des *Stickstoffs* an Stelle des bisherigen Wertes 14,01 der genauere 14,008 vorgeschlagen, der wahrscheinlich innerhalb der dritten Dezimale bis auf 1 genau ist. Eingehender besprochen werden neuere Arbeiten über At.-Geww. folgender Elemente: *Wasserstoff* (genauester Mittelwert 1,0078), *Kohlenstoff*, *Brom*, *Bor*, *Fluor*, *Blei*, *Gallium*, *Zirkon*, *Zinn*, *Tellur*, *Yttrium*, *Samarium*, *Dysprosium*, *Erbium*, *Thorium*, *Uran*, *Helium*, *Argon*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1881—87. Dez. [29/9.] 1919; Journ. Chem. Soc. London **115**. 879—85. Juli 1919.) BUGGE.

Bror Gustafson, *Studien über Sorption von Dämpfen durch Kohle. Vorläufige Mitteilung.* Während die Sorption aus einer Lsg. nur das Endgleichgewicht gibt, kann man bei der Sorption des Dampfes die Aufnahme in jedem Augenblick ermitteln; man kann an letzterer die Sorptionsgeschwindigkeit untersuchen. Durch Unters. der Sorption von binären Dampfmischungen läßt sich die totale Sorption finden, die, bei Bekanntsein der Sorption aus der entsprechenden Lösung, die Möglichkeit zur Berechnung der wahren Sorption jeder Komponente gibt. Der App. des Vfs. war nach demselben Prinzip wie der von SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 103; C. **1916**. I. 401; Kolloid-Ztschr. **14**. 242; C. **1914**. II. 288) gebrauchte konstruiert: Die Sorptionskurven für W. und Eg. werden mitgeteilt. Beim W. ist die Sorption bei kleinen Drucken proportional dem Drucke; sie muß zunächst eine feste Lösung sein, u. erst bei 6—7 mm Druck beginnt die Adsorption sich geltend zu machen. Die Geschwindigkeit der Sorption mit der das Gleichgewicht in jedem Augenblick sich einstellt, wobei der Druck vom Drucke des gesättigten Dampfes der fraglichen Temp. bis zum Gleichgewichtsdruck sinkt, ist bei kleinen Drucken größer. Immer ist sie anfangs am größten u. nimmt bis zum Gleichgewicht ab. Die Formel von LAGERGREN über die Geschwindigkeit, entspricht nicht der Wirklichkeit. Bei Eg. (und auch bei W.) zeigte sich deutlich, daß, wenn die Kohle einem gesättigten Dampf bis zur Sättigung ausgesetzt wird (Gleichgewicht von oben), der Gleichgewichtsdruck der Sorption höher ist, als wenn die Kohle in diesem Raum bis zum Gleichgewichte entdampft wird (Gleichgewicht von unten). Die Gleichgewichtskurven verlaufen parallel und vereinigen sich in ihren Endpunkten. Die Ursache dieser Erscheinung (Hysteresis) liegt wahrscheinlich darin, daß die Sorption aus zwei gleichzeitig verlaufenden Prozessen zusammengesetzt ist, feste Lsg. und Adsorption. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 22. 17 Seiten. 19/6. 1919. [9/4.* 1919.] Sep. v. Vf. Stockholm, Chem. Lab. d. Hochschule.) GÜNTHER.

F. H. Loring, *Ganzzahlige Isotopen und damit zusammenhängende Erscheinungen.* Vf. berichtet über die Ergebnisse neuerer Forschungen auf dem Gebiete der Isotopen, ihrer spektroskopischen Unters., ihrer Beziehungen zum *photoelektrischen Effekt* und zur elektrischen *Leitfähigkeit*, über die Stellung der Isotopen im Rahmen der cyclischen Entw. der Elemente u. die Berechnung der At.-Geww. und

der Atomanteile hypothetischer Isotopen. Er kommt zu dem Schluß, daß „ganzzahlige Isotopen" wirklich vorhanden sind, und daß die Mengenverhältnisse der Isotopen die elektrischen Eigenschaften der Elemente beeinflussen. (Chem. News **120**. 73—77. 13/2.) Bugge.

Gilbert N. Lewis und **George A. Linhart**, *Die Ionisationsgrade sehr verdünnter Elektrolyte.* Vff. leiten für die Gefrierpunktserniedrigung verd. starker Elektrolyte eine allgemeine Gleichung ab. Ist n die Zahl der Moleküle, die bei vollständiger Ionisierung eines Moleküls der gel. Substanz entstehen, u. bedeuten Θ die Erniedrigung des Gefrierpunktes u. c die Anzahl Moleküle gel. Substanz in 1000 g oder in 55,5 Molen W., so nähert sich der Ausdruck $(n\lambda - \Theta/c)$ Null in dem Maße, wie sich c Null nähert. Wird der Logarithmus dieser Größe als Abszisse gegen den Logarithmus von c als Ordinate abgetragen, so erhält man für alle Typen von Elektrolyten Kurven, die mit zunehmender Verdünnung immer mehr gerade Linien werden. Es liegt hier eine offenbar allgemein gültige Beziehung vor, die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\log (n\lambda - \Theta/c) = \alpha \log c + \log \beta,$$

worin α und $\log \beta$ für jeden Elektrolyten charakteristische Konstanten sind; α ist die Neigung der betreffenden Linie, und $\log \beta$ der Abstand der Linie von der $(n\lambda - \Theta/c)$-Achse. Die Gleichung kann auch folgendermaßen geschrieben werden: $n\lambda - \Theta/c = \beta c^{\alpha}$. An Hand der für eine Anzahl von Salzen (KCl, NaCl, KJO_3, $NaJO_3$, K_2SO_4, $BaCl_2$, $CoCl_2$, $MgSO_4$, $CdSO_4$, $K_3Fe(CN)_6$ usw.) vorliegenden Daten läßt sich die gute Übereinstimmung der Formel mit den Tatsachen zeigen. Der „thermodynamische oder korrigierte Dissoziationsgrad", der definiert ist durch die Gleichung $\gamma = x/c$, worin x die mittlere Aktivität (geometrisches Mittel) der Ionen ist, läßt sich mit Hilfe der Gleichung:

$$l n \gamma = -\frac{\beta(\alpha+1)c^{\alpha}}{n\lambda\alpha} \quad \text{oder:} \quad \log \gamma = -\frac{\beta(\alpha+1)c^{\alpha}}{2{,}303\, n\lambda\alpha}$$

berechnen, wenn die Konstanten α u. β aus Gefrierpunktsmessungen gegeben sind. Hierbei ist vorauszusetzen, daß es sich um das Konzentrationsbereich handelt, für das die lineare Formel gültig ist. Die Abweichung zwischen dem auf thermodynamischem Wege erhaltenen Ionisationsgrad und dem wie üblich aus Leifähigkeitsdaten erhaltenen Ionisationsgrad ist selbst in außerordentlich verd. Lsgg. sehr ausgesprochen. Die größte Abweichung tritt beim Kupfersulfat auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1951—60. Dez. [16/8.] 1919. Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.) Bugge.

Chr. Winther, *Die photochemische Wirksamkeit der absorbierten Strahlung.* Das aus früheren Unterss. (vgl. E. Warburg, Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 54; C. **1920**. I. 518) abgeleitete „Gesetz der kritischen Wirksamkeit" erklärt die eigenartige Tatsache, daß der „spezifische photochemische Effekt" Warburgs für eine Reihe von sehr verschiedenen Vorgängen von der gleichen Größenordnung ist. Mit Hilfe dieses Gesetzes läßt sich in vielen Fällen die Lichtempfindlichkeit eines Vorganges abschätzen, wenn man nur seinen Dunkelheits-Temp.-Koeffizienten kennt. Ferner gibt das Gesetz eine natürliche Erklärung dafür, daß die Temp.-Koeffizienten der photochemischen Vorgänge im allgemeinen sehr klein sind und mit der Wellenlänge wachsen. Daraus geht ferner die Möglichkeit einer Chemiluminescenz hervor. Daraus erklärt sich vielleicht auch die empirisch gefundene Tatsache, daß ein Prozeß um so leichter zugänglich ist für eine optische Sensibilisierung für eine gewisse Wellenlänge, je weniger empfindlich er für diese Wellenlänge ist. (Danske Vid. Selsk. Mat.-phys. Medd. **2**. Heft 3. 1—35. 10/2. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Kgl. Techn. Kolleg.) Liesegang.

P. P. Ewald, *Mitteilungen auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen.* Bericht über den als *„Streustrahlung"* bezeichneten Teil der sekundären *Röntgenstrahlung*, so-

wie über die Einw. der Streustrahlen bei der Dosierung und bei Absorptionsmessungen und über die physiologische Wirksamkeit von harten und weichen Röntgenstrahlen. (Naturwissenschaften **8**. 158—60. 20/2. München.) Bugge.

B. Anorganische Chemie.

Chr. Winther, *Die chemische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd.* Bestätigung der Beobachtung von Kistiakowsky (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 431; C. **1901**. I. 12), daß die Zers. des H_2O_2 im Lichte durch Ferrocyankalium erheblich beschleunigt wird. Die Feststellung, daß bei Bestrahlung der verd. gemischten Lsg. mit ultraviolettem Licht die Zers. erst sehr langsam verläuft, dann rascher, und schließlich einen konstanten Wert erreicht, erklärt sich durch die Annahme der langsamen Entstehung einer Substanz, welche die Zers. des H_2O_2 katalytisch beschleunigt. Dieselbe muß von großer Beständigkeit sein. (Danske Vid. Selsk. Mat. phys Medd. **2**. Heft 1. 1—18. 10/2. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Kgl. Techn. Kolleg.) Liesegang.

Stuart J. Bates und **H. Darwin Kirschman**, *Der Dampfdruck und die freie Energie der Halogenwasserstoffe in wässeriger Lösung; die freie Bildungsenergie des Chlorwasserstoffs.* Vff. haben den Dampfdruck des *Chlorwasserstoffs*, *Bromwasserstoffs* und *Jodwasserstoffs* über ihren wss. Lsgg. bei den Konzz. 3,2—10,0 molal, bezw. 5,8—11,0 molal, bezw. 6,0—9,7 molal (Temp. 25°) und den Dampfdruck des Chlorwasserstoffs zwischen 5,5 u 9,2 molal (Temp. 30°) gemessen. Die angewandte Methode bestand darin, die in einer gegebenen Menge Luft (beim HJ Stickstoff) enthaltene im Gleichgewicht mit seiner wss. Lsg. befindliche Menge Halogenwasserstoff zu bestimmen und sie mit der Menge des Wasserdampfes zu vergleichen, den die gleiche Luft enthielt, wenn sie sich im Gleichgewicht mit reinem W. befand. Aus der Kenntnis des Dampfdruckes des W. bei der Versuchstemp. läßt sich dann der Dampfdruck der Halogenverb. berechnen. Das Verf. gestattet, Partialdrucke bis hinab zu 0,001 mm mit einer Genauigkeit von wenigen % zu ermitteln. Die Dampfdruckmessungen mit HCl-Lsgg. geben bei Konzz. von 3,2—7,15 molal Resultate, die in guter Übereinstimmung mit den EK.-Daten für Salzsäure-Konzentrationszellen stehen. Die freie Bildungsenergie des gasförmigen Chlorwasserstoffs beträgt —22700 cal. (bei 25°), die des HBr —12592 cal. und die des HJ + 310 cal. Für die freie Energie der Halogenwasserstoffverbb. in Lsgg. von verschiedener Konz. ergaben sich für die Temp. 25° folgende Werte:

Mol auf 1000 g W.	Freie Energie:		
	HCl	HBr	HJ
0,1	—34330 cal.	—27550 cal.	—15260 cal.
0,5	—32500	. . .	. . .
1,0	—31590	. . .	. . .
2,0	—30510	. . .	. . .
3,0	—29690	. . .	. . .
4,0	—29100	. . .	. . .
5,0	—28365	. . .	. . .
6,0	—27790	—20365	—8035
7,0	—27250	—19830	—7360
8,0	—26725	—19300	—6600
9,0	—26235	—18760	—5700
10,0	—25775	—18190	—4815
11,0	. . .	—17635	. . .

(Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1991—2001. Dez. [22/9.] 1919. Pasadena, Cal. Throop Coll. Chem. Lab.) Bugge.

Chr. Winther, *Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoffsäure.* In

dünnen, stark bewegten Lagen bei gleichbleibender O_2-Konz. belichtete HJ-Lsgg. oxydieren sich erst sehr langsam, dann rascher, bis der Prozeß eine konstante Geschwindigkeit erreicht. Dieser Verlauf ist bedingt durch eine Autosensibilisierung durch das sich bei der Belichtung bildende J_2. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist proportional der durch letzteres bedingten Lichtabsorption. Ähnliche Autosensibilisierungen liegen vor bei den photochemischen Oxydationen der Leukobasen gewisser Farbstoffe (Gros 1901), der alkal. Lsg. von Pyrogallol (Trautz u. Thomas 1908) und der wss. Na_2SO_3-Lsg. (Trautz 1909). Bei allen muß man einen wenigstens langsamen Verlauf der Oxydation auch im Dunkeln annehmen. (Danske Vid. Selk. Mat.-phys. Medd. **2.** Heft 2. 1—28. 10/2. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Kgl. Techn. Kolleg.) Liesegang.

Robert Schwarz und **Richard Souard**, *Ammoniumsilicat (III.)*. Die *Ammoniumsilicatlösungen* (Darst. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52.** 600; C. **1919.** III. 118) wurden durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Die Darst. elektrolytfreier Kieselsäure gelang in einem mit Kollodiummembran versehenen Rührdialysator. Entsprechend der energischen Umsetzung des Dioxodisiloxans in NH_3 zeigt sich bei der Leitfähigkeitsmessung ein anderes Bild als bei Kieselsäure. Die Leitfähigkeit steigt sprunghaft an; nach einer Stunde ist die Hauptreaktion erledigt, die kleine Menge der im ursprünglichen Produkt enthaltenen Kieselsäure veranlaßt noch eine kleine Erhöhung, die nach 12—15 Stdn. erlischt. So erhaltene Ammoniumsilicatlösungen bleiben unverändert; eine nachträgliche Polymerisation der Kieselsäure findet also nicht statt. In einer $^1/_{10}$-n. NaOH-Lsg. wurde $Si_2H_2O_3$ und in anderen Versuchen kolloides SiO_2 gelöst. Die Rk. verläuft lebhafter als in NH_3. Durch die Auflösung der Kieselsäure tritt aber eine Verminderung der Leitfähigkeit ein. Bei Verss. mit SiO_2 wurde beobachtet, daß die Löslichkeit stark vom Wassergehalte abhängt. Es wurde nun auch bei Präparaten aus Dioxodisiloxan der Wassergehalt verringert oder entfernt und die Wrkg. der Entwässerung auf die Leitfähigkeit geprüft. Es zeigte sich, daß sowohl die Auflösungsgeschwindigkeit wie die k-Werte und die Menge des gel. SiO_2 zurückgehen. Auch der Quotient (Q) aus Leitfähigkeitserhöhung und gelöster Menge SiO_2 wird mit abnehmendem Wassergehalt kleiner, eine Erscheinung, die auch bei Verss. mit SiO_2 auftritt. Eine nachträgliche Aufnahme von W. kann die durch Wasserabgabe im Mol. hervorgerufenen Änderungen nicht wieder wettmachen.

Die Löslichkeit des Dioxodisiloxans in NH_3 hängt nicht vollkommen mit dem Wassergehalt zusammen, wenn nicht eine bestimmte Menge hydratischen Wassers vorhanden ist. Dagegen steigert die nachträgliche Wasseraufnahme durch Quellung, die eine Erhöhung des Q-Wertes nicht zur Folge hatte, die Löslichkeit in NH_3 derart, daß nur noch ein Fehlbetrag von 2,5% übrig bleibt, wohingegen die wasserarme Substanz vor der Quellung eine Differenz von 14,8% ergab. Daraus folgt, daß die bei der Zers. der gequollenen Substanz in Lsg. gegangene Kieselsäure höher polymerisiert sein muß, da sie bei gleicher Menge einen niedrigeren k-Wert ergibt. Es wurde nun die Leitfähigkeit einer Anzahl Ammoniumsilicatlsgg. untersucht, die mit Kieselsäuren verschiedenen Ursprungs erhalten wurden. Es wurden Kieselsäuresole und -gele in verschiedenen Formen benutzt, amorphe hydratische und wasserfreie geglühte Kieselsäure, ferner Hydrate, die durch Hydrolyse aus $SiCl_4$, SiF_4 und SiH_4 gewonnen wurden. Sole und Gele wurden bis zur völligen Reinheit dialysiert. Entgegen der Annahme von Jordis (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **35.** 16; C. **1903.** I. 1292) gelingt es, durch Dialyse *völlig reine Kieselsäure* herzustellen. Aus den Leitfähigkeitsmessungen folgt, daß bei Dioxodisiloxan die Auflösung in einigen Min. beendet ist, beim Sol dauert der Vorgang etwa 12 Stdn., in derselben Zeit erreicht auch die sehr viel flachere Gelkurve ihr Maximum, während der Prozeß bei hydratischer Kieselsäure mit 7% H_2O erst nach etwa 200 Stdn.

beendet wird. Durch einen Vergleich des Quotienten aus Leitfähigkeitserhöhung u. gelöster Menge SiO_2 konnte ein Einblick in den Molekularzustand der Kieselsäure erhalten werden. Der Vergleich der Q-Werte ergibt eine Abhängigkeit vom Wassergehalt in besonders augenfälliger Weise. Ferner ist das verwendete Ausgangsmaterial von Einfluß, auch scheint das Alter der Präparate eine Rolle zu spielen. Eine Verringerung des Wassergehalts hat eine Abnahme von Q zur Folge. Diese erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in 3 Stufen, um die sich die einzelnen Werte gruppieren, nämlich 75,50 und 25. Beim Dioxodisiloxan gehören Präparate bis zu 4,5% Wassergehalt zur ersten Gruppe; zur zweiten diejenigen mit bis zu 2% W., zur dritten die fast wasserfreien. In gleicher Weise gruppieren sich die mit Kieselsäure erhaltenen Werte. Erfolgte die Entwässerung bei sehr hoher Temp., so sinkt Q unter 25 und wird bei einer durch 1-stdg. Erhitzen auf 1000° getrockneten Substanz gleich Null. Dies läßt den Schluß zu, daß die in Lsg. befindliche Kieselsäure sich in verschiedenen Molekülgrößen befindet; diese verhalten sich wie 1 : 2 : 3. Bei der Umsetzung des SiH_4 mit NH_3 wird die gleiche Molekülgröße gebildet, wie bei der Auflösung von Dioxodisiloxan und hydratischer Kieselsäure. Die Ergebnisse lassen schließlich die Vermutung zu, daß eine Komplexbildung zwischen NH_3 u. SiO_2 eintritt. Sicher erwiesen ist, daß dem Wassergehalt des Ausgangsstoffs eine ausschlaggebende Bedeutung für die Molekülgröße in Lsg. zukommt. Sinkt dieses unter einen bestimmten Wert, so entsteht eine höher polymerisierte Kieselsäure. Der Versuchsteil ist im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1—17. 17/1. 1920. [10/11. 1919.] Chem. Lab. d. Univ. Freiburg i. B.) SCHÖNFELD.

K. A. Hofmann und **Lotte Zipfel**, *Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten.* II. Mitteilung. *Ein Beitrag zur Wasserstoffübertragung durch Platinmetalle.* (1. Mitteilung, HOFMANN und EBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2369; C. **1916**. II. 981.) Allgemeinstes Ergebnis der Verss., die eingehend beschrieben werden, ist der Nachweis, daß auch bei völligem Ausschluß von schädlichen Beimengungen (Giften im Sinne von BREDIG) ein Kontakt aus *Platinmetallen* bei gegebener Darstellungsweise und Oberfläche durchaus nicht als ein konstanter Faktor gelten darf, sondern daß die katalytische Wirksamkeit von der Vorbeladung abhängt und während der Betätigung je nach dem Sättigungsgrad des Metalls schnellen Veränderungen unterworfen ist. Ein aus *Pd*, *Pt* oder *Ir* bestehender Kontakt wirkt auf Wasserstoff-Sauerstoffgemische in sehr verschiedenem Maße katalysierend je nach dem Zustand seiner augenblicklichen Gasbeladung. Vorbehandlung mit Sauerstoff erhöht die Wirksamkeit bei *Pd* um das 30—50-fache, bei *Pt* um das 3-fache, bei *Ir* um das 3—10-fache gegenüber der nach Vorbehandlung mit H_2 beobachteten Leistung. Diese Steigerung infolge von Sauerstoffbeladung beruht nicht darauf, daß die hierbei adsorbierte oder okkludierte Sauerstoffmenge als Vorrat für die nachfolgende Wasserbildung aus dem Gas dient; denn hierfür ist sie bei den zur Katalyse erforderlichen Mengen dieses Metalles viel zu gering, sondern sie ermöglicht das Zustandekommen einer „frischen" Wasserstoffmetallkombination, die bei Pt und Pd weit schneller auf Gasgemische wirkt, als eine vor längerer Zeit entstandene „gealterte". Je schneller und vollständiger sich dieser frische Zustand entwickelt, um so kräftiger wirkt der Katalysator auf das Gasgemisch. Bei Ir kommt noch die Fähigkeit hinzu, gegen Gase mit überschüssigem O_2 auch als aktiver O_2-Pol sich an der Katalyse zu beteiligen. Der stets parallele Verlauf von katalytischer u. elektromotorischer Betätigung läßt beide auf dieselbe Ursache zurückführen. Wahrscheinlich liegt diese in der Anwesenheit freier oder metallisch gelöster H_2-Atome, die sowohl das H_2-Potential bedingen, als auch mit dem O_2 des Gases schließlich sich zu W. verbinden. Nur bei lockerem Ir kam bei den Verss. bei höheren O_2-Konzz. auch ein wirksamer

O_2-Pol zustande, während Pd und Pt nur als H_2-Pole wirkten. Da bei den Gasen mit verschiedenem Verhältnis von H_2 zu O_2 die vor genannten Bedingungen mannigfaltigen Wechseln unterliegen, kann das Maximum der Wasserbildungsgeschwindigkeit von der Knallgaszus. fortgeschoben werden nach höheren oder niederen O_2-Gehalten des Gases, je nachdem sich der Katalysator schneller oder langsamer mit H_2 sättigt. Kann der Katalysator auch als O_2-Pol wirken, wie bei lockerem Ir, so kann bei höherem O_2-Gehalt des Gases noch ein zweites Maximum sich ausprägen. Die größte katalysierende Wrkg. des Kontaktes kommt dann nicht zustande, wenn H_2 und O_2 nach Maßgabe ihres Verbrauches an einem absoluten Nullpol (d. h. elektrisch völlig neutralem) absorbiert werden, sondern daß ein möglichst großes H_2- oder O_2-Potential frisch entwickelt werden muß, um auf die zutretenden Gase mit maximaler Geschwindigkeit zu wirken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 298—314. 14/2. [14/1.] Anorg.-chem. Lab. der Techn. Hochschule, Berlin.) Pflücke.

A. Duffour, *Über ein als bestimmt angesehenes Sulfatochromat.* Vf. hat vergeblich versucht, das von Etard (C. r. d. l'Acad. des sciences **85**. 442) beschriebene *Kalium-Magnesium-Sulfatochromat* $2\,MgSO_4, K_2CrO_4, 9\,H_2O$, nachzumachen. Aus einer 2 Mol. $MgSO_4$ auf 1 Mol. K_2CrO_4 enthaltenden Lsg. krystallisieren die nach von Etard beschriebenen Krystalle, die aber nach ihren krystallographischen Eigenschaften in die Reihe der *isomorphen Magnesiumdoppelsulfate* gehören, mit denen sie auch chemisch darin übereinstimmen, daß sie bei 120° zwei Drittel ihres Krystallwassers verlieren. Es handelt sich offenbar um Mischkrystalle von der Zus. $n[K_2Mg(SO_4)_2, 6H_2O] + (100 - n)[K_2Mg(CrO_4)_2, 6H_2O]$, bei denen im vorliegenden Falle n = 84,5 ist, während bei den von Etard dargestellten Krystallen, deren Zus. von ihm allein auf Grund der Best. von CrO_3 und des Gewichtsverlustes bei 250° angenommen wurde, n = 64,5 betragen haben muß. Der Gewichtsverlust bei 250° überschritt allerdings den Wasserverlust etwas, da bei dieser Temp. $MgCrO_4$ anfängt, sich unter O-Abspaltung zu zersetzen. — Aus einer äquimolekularen Lsg. der Sulfate und Chromate krystallisiert zunächst nur K_2SO_4, isomorph gemischt mit 5,5 Mol.-% K_2CrO_4. Die ersten sich nach Auskrystallisieren des überschüssigen K-Salzes bildenden K-Mg-Sulfat-Chromat-Mischkrystalle sind nach obiger Formel mit n = 72,4 zusammengesetzt. Aus chromatreichen Lsgg., z. B. mit einem Gehalt von dreimal mehr Doppelchromat als Doppelsulfat (n = 25), entsteht sofort das Doppelsalz, aber in triklinen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser. Wenn man die Lsg. jedoch bei 20° eindampfen läßt unter sorgfältiger Vermeidung jeden Keimes des triklinen Salzes, so gelingt es, wie bei dem kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 73; C. **1920**. I. 149) beschriebenen reinen Doppelchromat, das monokline Hexahydrat in geringer Menge zu erhalten von nahezu der Zus. der Mutterlauge. Es ist aber metastabil und zeigt nach einigen Tagen Efflorescenzen des triklinen Dihydrates, in das es sich langsam umwandelt. (Bull. Soc. franç. Minéral **42**. 242—47. April 1919.) Bister.

W. Albert Noyes, *Über die Polarisation in den Eisenlösungen.* In einer vorhergehenden Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 971; C. **1920**. I. 554) war festgestellt worden, daß das Potentialminimum, das zur Abscheidung des Fe aus seinen Lsgg. notwendig ist, nicht gleich der Polarisationsspannung ist. Dieser Unterschied ist auf einige sekundäre Rkk. zurückzuführen. Es wurde daher die anodische u. die kathodische Polarisation einer Ferrosulfatlsg. bei verschiedenen Tempp. untersucht. Die beobachtete Polarisationsspannung läßt sich in vielen Fällen durch die Gleichung: $E = A \lg I + B$ darstellen, wo nach Nernst: $A = \frac{0{,}0002\,T}{m_1 n_1}$ ist. Indessen stimmen hier die berechneten und die beobach-

teten Werte für A nur dann überein, wenn man die berechneten Zahlen mit 10 multipliziert:

A berechnet	A gefunden	Temp.
0,009 60	0,0966	14,5
0,010 98	0,1090	56,5
0,011 34	0,113	67,5

Bei der Best. der Polarisationsspannungen wurde in einer N_2-Atmosphäre gearbeitet. Die Elektroden bestanden aus Stahl von 0,8% C-Gehalt, hatten eine Oberfläche von 64 qcm und standen in einer Entfernung von 6 cm einander gegenüber. Der Elektrolyt enthielt 25,1 g Ferrosulfat im Liter u. nur Spuren von Ferrisalzen. Als Bezugselektrode diente eine Wasserstoffelektrode. Die Potentiale zwischen den Eisenelektroden und der H_2-Elektrode wurde nach der Kompensationsmethode gemessen. Die Messungsfehler überstiegen nicht 0,001 Volt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

Temp.	Polarisationsspannung	Elektrode	Lösung
14,9°	0,278 Volt	Kathode	Schwach sauer
14,9	0,037	Anode	"
55	0,208	Kathode	"
55	0,005	Anode	"
74	0,127	Kathode	"
20	0,219	Anode	Neutral
20	0,209	Kathode	"
14,5	0,280	Anode	"
14,5	0,207	Kathode	Mehr als 12,5 2-n. NH_4Cl im Liter
70,8	0,120	Kathode	

Die Gleichung von Nernst läßt sich demnach auf die Polarisation von Ferrosalzlsgg. nicht anwenden, jedoch sind die danach berechneten Werte den beobachteten wenigstens proportional. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 177—80. 19/1.) J. Meyer.

Horace G. Byers und **Curtis W. Thing**, *Die Passivität des Kobalts.* Vff. untersuchten zunächst das anodische Verhalten des *Kobalts* in verschiedenen Lsgg. bei wechselnder Konz. und geringer Stromdichte. Es ergab sich, daß in 0,2-n. H_2SO_4 und Na_2SO_4-Lsgg. Co bei 0° sowohl aktiv, wie passiv sein kann, je nach der Stromdichte. In $K_2Cr_2O_7$-Lsgg. geht es unter allen Umständen in den passiven Zustand über. In Ggw. aktivierender Agenzien wird der passive Zustand nicht so leicht erzielt. Ferner wurde das Verhältnis zwischen der Stromdichte und dem Spannungsabfall in einer Pt-Co-Zelle mit verschiedenen Lsgg. untersucht und ein Vergleich mit ähnlichen Zellen mit *Eisen* und *Nickel* angestellt. Hierbei zeigte sich, daß Co als Anode passiv wird, wenn die Stromdichte genügend hoch ist. Der passive Zustand ist gekennzeichnet durch erhöhten Spannungsabfall, durch Abnahme des Stromes, durch Entw. von gasförmigem O, sowie durch Unlöslichkeit der Anode. Nickel erwies sich in allen Lsgg. u. bei allen Stromdichten als passiv. Eisen war passiv in $K_2Cr_2O_7$- und Na_2SO_4-Lsgg. bei allen Stromdichten; in 0,2-n. H_2SO_4-Lsg. wird es bei Stromdichten oberhalb 6,0 Amp./qdm passiv. Vff. haben die Anodenpotentiale des Fe, Co und Ni gemessen und gefunden, daß diese Metalle in aktivem Zustande ein negatives Potential besitzen, das sich mit der Zeit, mit dem Material und der Oberfläche der Kathode ändert. In passivem Zustand hat die Anode ein positives Potential, das sich ebenfalls mit der Zeit ändert. Das Anodenpotential variiert auch je nach dem hindurchfließenden Strom. Man kann aus den Ergebnissen der vorliegenden Unterss. den Schluß ziehen, daß Co im allgemeinen zu den passiven Metallen gehört. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Co und den anderen Metallen (Ni, Fe) besteht darin, daß es als Anode nicht bei so niedrigen Stromdichten passiv wird wie Ni und Fe. Geht es in den passiven Zu-

stand über, so bleibt es passiv, auch wenn die Stromdichte herabgesetzt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1902—8. Dez. [5/6.] 1919. Seattle, Washington. Univ. Chem. Lab.) Bugge.

C. M. Carson, *Die Zersetzung von Stannochlorid durch Wasser und durch Kaliumhydroxydlösungen.* Bei der Einw. von kochenden Lsgg. von *Kaliumhydroxyd* auf überschüssiges *Stannochlorid* bildet sich ein Nd., der annähernd der Zus. $3SnCl_2 \cdot 5SnO \cdot 3H_2O$ entspricht. Das am stärksten basische Chlorid des zweiwertigen Sn ist die *Verb.* $2SnCl_2 \cdot 7Sn(OH)_2$. Verbb. von einer zwischen beiden Formeln liegenden Zus. existieren nicht. Ob es zwischen der Verb. $3SnCl_2 \cdot 5SnO \cdot 3H_2O$ und dem n. Salz noch eine weitere basische Verb. gibt, wurde nicht ermittelt. Die Ndd., die gewöhnlich bei der Umsetzung von Stannochlorid mit W. gebildet werden, enthalten einen so großen Anteil Stanniverbb., daß es zwecklos erscheint, analytisch die Zus. der gebildeten basischen Stannochloride zu ermitteln. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1969—77. Dezember. [12/9.] 1919. Michigan, College of Mines.) Bugge.

Edelerden *und -erze.* Zusammenfassende Abhandlung über die Verwendung der Edelerden und -erze in der Industrie. (Chem.-techn. Ind. **1920**. Nr. 4. 1—2. 27/1. u. Nr. 5. 1. 3/2.) Jung.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Rubens, *Über die Drehung der optischen Symmetrieachsen von Adular und Gips im langwelligen Spektrum.* Im sichtbaren Gebiet zeigen die monoklinen Krystalle im allgemeinen nur geringe Dispersion der optischen Symmetrieachsen. Es war zu erwarten, daß diese Erscheinung in den Resonanzgebieten, in welchen der Brechungsexponent mit der Wellenlänge großen Änderungen unterworfen ist, weit stärker hervortreten würde. In der Tat ergaben die Verss. die Richtigkeit dieser Annahme für das langwellige Spektrum. Zugleich führte sie zu einer neuen Prüfung u. Bestätigung der *elektromagnetischen Lichttheorie.* Aus der starken Verschiedenheit des größten u. kleinsten Reflexionsvermögens für jede der untersuchten Strahlenarten geht hervor, daß der Gips im langwelligen Spektrum erhebliche Doppelbrechung besitzt. Bei dem Adular sind die Unterschiede im allgemeinen geringer. Außerhalb des Bereiches der metallischen Absorption kann man die Lage der optischen Symmetrieachsen auch mit Hilfe von Durchlässigkeitsmessungen ermitteln. Dieses Verf. ist experimentell viel einfacher als die Reflexionsmethode, aber ist auf den langwelligsten Teil des Spektrums beschränkt, in welchem die Krystalle wieder ausreichende Durchlässigkeit besitzen. Die Drehung der optischen Symmetrieachsen ist bei dem Adular nur in dem Teil des Spektrums zwischen 22 und 110 μ, beträchtlich und für Gips nur unterhalb 83 μ. Dagegen zeigen beide Krystalle im langwelligsten Teile des ultraroten Spektrums diese Erscheinung nur noch in geringem Maße. Man wird dadurch auf die Frage geführt, ob die Lage der optischen Symmetrieachsen für die langwellige Hg-Dampfstrahlung mit der Richtung der dielektrischen Achsen des Krystalles bereits angenähert übereinstimmt. Diese Beziehung müßte nach der Maxwellschen Theorie erfüllt sein, wenn jenseits 300 μ keine erhebliche Dispersion der optischen Symmetrieachsen mehr stattfindet. Die Richtung der dielektrischen Achsen hat Vf. mit Hilfe der Lichtenbergschen Figuren bestimmt. Mit deren Hilfe läßt sich beim Gips die Lage der Achsen mit befriedigender Genauigkeit festlegen, während bei Adular die größte und kleinste DE. so wenig voneinander verschieden sind, daß die Lichtenbergschen Figuren ein genaues Erkennen der elektrischen Achsen nicht gestatten. Bei Adular wurde die Best. daher nach einer anderen Methode vorgenommen, die mit einem Poulsonschen Schwingungskreis arbeitet. Die gefundene Übereinstimmung der optischen Symmetrieachsen für die langwelligen Wärmestrahlen mit den Achsen

größter und kleinster Dielektrizität kann als eine neue Bestätigung der elektromagnetischen Lichttheorie angesehen werden. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 976—89. 11/12. [27/11.] 1919.) Byk.

G. **Aminoff**, *Mineralogische Studien an Material aus der Sjögrenschen Mineraliensammlung.* Krystallographie von Mineralien aus der dem schwedischen Reichsmuseum 1902 von Sjögren geschenkten Sammlung: Schwefel, Antimonit, Quarz, Calcit, Kupferlasur u. Axinit. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 17. 58 Seiten. 22/3. 1919. [9/10.* 1918.] Sep. v. Vf. Stockholm, Mineral. Abt. d. Reichsmuseums.) Günther.

A. **Duffour**, *Über eine Lagerart von Cölestin.* In dem fossilreichen Lager in der oberen Kreide von Paillon, Gemeinde Saint-Martory (Haute Garonne) finden sich mehr oder weniger hohle Kieselkonkretionen, deren größte, ziemlich dünnwandige fast vollständig mit klaren, farblosen Krystallen von Cölestin ausgefüllt war. Vf. nimmt an, daß die zll. Cölestinkerne durch Einw. alkalisilicathaltiger Lsgg. von einer Kieselknolle umgeben worden sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. **42**. 246—48. April 1919.) Bister.

B. **Marcuse**, *Asbestlager auf Neu-Seeland und in Australien.* Die Asbestlager in Neu-Seeland, die für den Abtransport sehr unglücklich liegen, und ein hierin günstigeres Lager im Pilbarra Distrikt im westlichen Australien enthalten nicht seidiges, sondern körniges Material. (India Rubber Journ. **59**. 396. 6/3. [11/2.] New York, Asbestos and Mineral Corporation.) Fonrobert.

J. E. **Greaves** und C. T. **Hirst**, *Der Phosphor-, Kalk- und Stickstoffgehalt der Wässer der Inter-Mountainregion.* Die Unterss. ergaben bei sämtlichen berücksichtigten Strömen und Flüssen einen solchen Reichtum an P, Ca und N, daß die Berieselung der Ländereien allein eine hinreichende Düngung ergibt. (Journ. Ind. and Engin Chem. **11**. 451—54. 1/5. 1919. [28/8. 1918.] Logan, Utah. Landwirtschaftsschule.) Grimme.

F. **Henrich**, *Über den Stand der Untersuchung der Wässer und Gesteine Bayerns auf Radioaktivität und über den Flußspat vom Wölsenberg.* Vf. berichtet in einem Vortrage über die Unters. der *Quellen und Gesteine* der fränkischen Schweiz, des Fichtelgebirges und der Oberpfalz auf Radioaktivität. Auf Grund seiner Unterss. und Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Geruch des Wölsenberger *Flußspats* von freiem *Fluor* und die violette Färbung von kolloidal gel. *Calcium*, die unter der Einw. der Radiumstrahlung entstanden sind, herrühren. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 5—8. 6/1. 13—14. 13/1. 20—22. 20/1. 1920. [14/10.* 1919.].) Jung.

D. Organische Chemie.

H. I. **Schlesinger** und F. H. **Reed**, *Untersuchungen über Leitfähigkeit. VI. Das Verhalten von Gemischen zweier Salze, die ein gemeinsames Ion enthalten, in wasserfreier Ameisensäurelösung.* (Vgl. V. Mitteilung: Journ. Americ. Chem Soc. **41**. 1727; C. **1920**. II. 477.) Vff. entwickeln ein Verf. zur Berechnung des Ionisationsgrades zweier Salze mit gemeinsamem Ion aus den Ionisationskonstanten, wenn die beiden Salze sich in Lsg. befinden, unter der Voraussetzung, daß beide Salze dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Es ergab sich, daß in Lsgg. von Gemischen von *Natrium-* u. *Kaliumformiat* u. von *Lithium-* u. *Kaliumformiat* beide hochionisierten Salze dem Massengesetz gehorchen. Andererseits hat dies Gesetz keine Geltung für Lsgg. von Gemischen, die entweder ein oder zwei *Erdalkaliformiate* enthalten, obwohl diese ein—zweiwertigen Salze, wenn sie sich allein in Lösung befinden, dem Massengesetz innerhalb eines gewissen Konz.-Bereiches zu gehorchen scheinen. Hieraus geht offenbar hervor, daß immer dann, wenn sich ein Salz nur zufällig in Übereinstimmung mit dem Gesetz befindet, Lsgg. von Gemischen, die ein derartiges Salz enthalten, dem Gesetz nicht gehorchen. Infolgedessen ist mit ziemlicher Sicher-

heit anzunehmen, daß die Übereinstimmung im Verhalten der Alkaliformiate in wasserfreien Ameisensäurelsgg. u. den Forderungen des Massengesetzes eine tatsächliche, keine zufällige, ist. Wie zu erwarten ist, kommen auch in Lsgg., die nur ein-einwertige Formiate enthalten, Abweichungen von dem Gesetz vor, wenn die Gesamtkonz. der Lösungsgemische verhältnismäßig groß wird. Anscheinend beginnen diese Abweichungen, wenn die Konz. der undissoziierten Moleküle eines der Salze denselben Wert erreicht, bei dem die Abweichung in der Lsg. dieses Salzes an sich beginnt. Dies scheint unabhängig von der Konz. der anderen Mol.-Art zu sein, woraus zu schließen wäre, daß in konz. Lsgg. die undissoziierten Moleküle, und nicht die Ionen, die Abweichung von dem Massengesetz hervorrufen, oder daß wenigstens die undissoziierten Moleküle Abweichungen bei niedrigeren Konzz. erzeugen als die Ionen. — In experimenteller Hinsicht bringt die Arbeit Daten über die Leitfähigkeit von Lsgg. folgender Salze in wasserfreier Ameisensäure (bei 25°): *Kaliumformiat*, *Natriumformiat*, *Lithiumformiat*, Gemische von Na- und K-Formiat, von Li- und K-Formiat, von *Sr-* und *K-Formiat* und von *Ca-* und *Sr-Formiat* (vgl. folg. Ref.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1921—34. Dez. [28/7.] 1919. Chicago, Ill., Univ. Kent Chem. Lab.) Bugge.

H. I. Schlesinger und **E. N. Bunting**, *Untersuchungen über Leitfähigkeit. VII. Überführungszahlen der Formiate des Natriums, Kaliums und Calciums in wasserfreier Ameisensäure.* (Vgl. VI. Mitteilung: vorst. Ref.) Vff. haben die Überführungszahlen der Lsgg. von *Natrium-*, *Kalium-* und *Calciumformiat* in wasserfreier *Ameisensäure* gemessen. Aus den Daten für die beiden ersten Salze wurde das Äquivalentleitvermögen des Formiations zu 51,5 berechnet, während der entsprechende Wert für das Na-Ion nur 14,6 und der für das K-Ion 17,5 reziproke Ohm beträgt. Für die relativ große Beweglichkeit des Formiations läßt sich dieselbe Erklärung anführen wie für die der H- u. OH-Ionen in wss. Lsgg. Andererseits hängt der Unterschied zwischen den Beweglichkeiten des Formiations und der mit ihm verbundenen positiven Ionen damit zusammen, daß die positiven Ionen offenbar mehr zur Solvatbildung neigen als das Formiation. Die Überführungszahl des K-Ions ändert sich mit der Konz. Dies kann vielleicht durch die Annahme erklärt werden, daß das Ion Solvatbildung zeigt. Zur Berechnung des Grades dieser Solvatbildung aus den Überführungszahlen wird eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe gezeigt wird, das wahrscheinlich jedes K-Ion mit 6—8 Molekülen Ameisensäure verbunden ist. Dies Ergebnis ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die Wernersche Theorie der komplexen Ionen und der Ionisation im allgemeinen. Die für Calciumformiat erhaltenen Überführungszahlen unterstützen weder die Anschauung, daß Ca-Formiat sich in Ameisensäurelsgg. bei der Ionisation wie ein ein-einwertiges Salz verhält, noch die, daß es wie ein ein-zweiwertiges Salz dissoziiert. Möglicherweise kommen gleichzeitig beide Arten der Dissoziation in Betracht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1934—45. Dez. [28/7.] 1919. Chicago, Ill., Univ. Kent Chem. Lab.) Bugge.

Edgar J. Witzemann, *Die Flüchtigkeit der niedrigen Fettsäuren mit Dampf in verdünnten wässerigen Lösungen. Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure* und *Buttersäure* besitzen in verd. wss. Lsgg. eine Flüchtigkeit, die mit steigendem Mol.-Gew. wächst. Vf. destillierte unter gleichen Versuchsbedingungen je 200 ccm einer wss. Lsg. dieser Säuren (2 g Ameisensäure und die entsprechenden molaren Mengen der drei anderen Säuren) langsam in 20 ccm-Fraktionen und titrierte diese mit 0,1-n. NaOH-Lsg. Es enthielten die drei ersten Fraktionen 3,94% der Ameisensäure, 6,92% der Essigsäure, 12,4% der Propionsäure und 19,5% der Buttersäure. In der im Destillationskolben zurückbleibenden Fl. waren folgende Säuremengen vorhanden: Ameisensäure 36,8%, Essigsäure 18,6%, Propionsäure 5,7%, Buttersäure 1,4% der angewandten Säure. Vf. zieht aus den Versuchsergebnissen

folgende Schlußfolgerungen: Außer der molekularen Assoziation der vier Säuren findet Hydratbildung mit W. statt. Beide Vorgänge sind in bezug auf ihren Betrag u. die Beständigkeit der dabei auftretenden Verbb. verschieden. Die Hydrate größter Stabilität scheinen bei der Ameisensäure aufzutreten, und diese Beständigkeit scheint mit zunehmendem Mol.-Gew. der vier Fettsäuren abzunehmen. Die Hydrate dieser Säuren haben nach ROSCOE die Fähigkeit, den Partialdruck der Säure in verd. Lsgg. herabzusetzen. Infolgedessen bietet die Flüchtigkeit der Säuren in verd. wss. Lsg. das umgekehrte Bild, wie es zu erwarten wäre, wenn die Lsgg. nur physikalische Gemische der beiden Bestandteile wären. Zieht man die abnehmende Beständigkeit der Hydrate beim Kp. des Gemisches in Betracht, so erscheint das Verhalten der Säuren vom Standpunkt der Annahme einfacher Gemische weniger anormal in dem Maße, wie man von der Ameisensäure zur Buttersäure fortschreitet. Deshalb sind wahrscheinlich Hydratationserscheinungen von geringerem Einfluß auf die Verflüchtigung höherer Fettsäuren (Stearinsäure) als auf die der hier untersuchten Säuren. Das Verhalten von verd. Lsgg. dieser Säuren bei der Dest. spricht offenbar für die Hydratation dieser Verbb., zumal da es mit dem übrigen hierüber bekannten Tatsachenmaterial übereinstimmt.

Aus den Ergebnissen anderer Forscher über den Einfluß von Salzen auf die Hydratation eines zweiten Salzes in derselben Lsg. läßt sich voraussehen, daß Zusatz eines Neutralsalzes zu derartigen Lsgg., wie sie Vf. untersuchte, eine Erhöhung der Flüchtigkeit der Fettsäure bewirken muß. Diese Zunahme der Flüchtigkeit sollte um so größer sein, je größer die Konz. des angewandten Salzes ist. Verss. des Vfs. bestätigen diese Vermutung. Beispielsweise haben 5 Moleküle KCl einen etwas geringeren positiven Einfluß auf die Flüchtigkeit von Ameisensäure als 1 Mol. $MgCl_2$. Bei Verss. mit Essigsäure erwies sich in einer 0,5 molaren KCl-Lsg. die Flüchtigkeit als gerade etwas größer, als in einer 0,1 mol. $MgCl_2$-Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41.** 1946—51. Dez. [4/8.] 1919. Chicago, Ill. Ruth Medical College, Otho S. A. Sprague Memorial Inst.) BUGGE.

A. C. Noorduyn, *Bestimmung des Ortes der Doppelbindung und ihre Verschiebung in einigen ungesättigten Verbindungen.* Vf. gibt eine Übersicht über die Methoden zur Best. des Ortes der Doppelbindung. Am empfehlenswertesten erscheint ihm die Spaltung der Ozonide nach der Methode von HARRIES (HARRIES' Unterss. über das Ozon u. FONROBERTS Chemie in Einzeldarstellungen. IX. „Das Ozon", Stuttgart 1919). Vf. benutzte bei ihren Unterss. einen Ozonisator von der Firma SIEMENS & HALSKE. Das Ozon hatte eine Konz. von 6%. Vf. bestimmte den Einfluß der Geschwindigkeit des O_2-Stromes im Ozonisator auf die Ausbeute. Während der Ozonisierung wurde mit Eis gekühlt. Die Auflösung geschah im sechsfachen Volumen wasserfreiem Chlf., u. Ozon wurde bis zur Sättigung hindurchgeleitet. In der Stunde gingen 10—12 l Gas hindurch. Die Ozonide waren meist in W. unl.; sie wurden zur Spaltung am Rückflußkühler mit W. gekocht.

Die Methode wurde zunächst auf die Ermittlung der Doppelbindung in der *Ricinolsäure*, im *Ricinusöl* und in der *Undecylensäure* angewandt. Nach Zers. des Ozonids der Ricinolsäure erhält man den Semialdehyd der Azealinsäure, der zum Teil bereits zur Säure oxydiert ist. Für die Struktur der Ricinolsäure ergibt sich danach die Formel: $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2CH:CH\cdot(CH_2)_7:COOH$. Die Ozonisierung des *Ricinusöles* ergab nach der Spaltung eine saure ölige Fl., die FEHLINGsche Lsg. nicht reduzierte und in fl. Luft zu einer bei —18° schm. glasigen Masse erstarrte. D.[15] 1,0377, $n_D = 1,4693$. Sie ist eine Estersäure, bestehend aus drei Molekülen Azealinsäure u. einem Molekül Glycerin. Die Zers. des Ozonides des Ricinusöles entscheidet für die oben angegebene Formel der Ricinolsäure. Infolgedessen muß bei der Dest. des Ricinusöles unter vermindertem Druck, die Önanthol und Undecylensäure liefert, eine Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden

haben. Auch die Ozonisierung des Genueser Olivenöles, das zum größten Teil aus dem Triglycerid der Ölsäure besteht, gibt Glycerintriazealinat.

Die zur Ozonisierung verwandte *Undecylensäure* wurde aus Ricinusöl hergestellt. Die Ausbeute betrug 22% Önanthol und 17% Undecylensäure. Das Ozonid löste sich teilweise in sd. W., aus dem sich beim Abkühlen Krystalle absetzten, die saure und aldehydische Eigenschaften hatten. Sie reduzierten Fehlingsche Lsg. u. lieferten ein Semicarbazon. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstand Sebacinsäure. In der wss. Lsg. hinterblieb der Semialdehyd der Sebacinsäure. F. 126°, ll. in A. und Ä. Bei Behandlung mit Semicarbazid lieferte er ein bei 168° schm. Semicarbazon, swl. in W., ll. in verd. A.

Vf. hat dann weiter eine Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe dargestellt und den Ort der Doppelbindung in ihnen festgestellt. Zur Darst. benutzte sie die Abspaltung von CO_2 aus den Ba-Salzen der ungesättigten Säuren mittels Na-Äthylat. Dabei können sich allerdings leicht isomere Kohlenwasserstoffe bilden, weil das Natriumäthylat, ähnlich wie das alkoh. Kali vielfach eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt. *Undecylen.* Das durch fraktionierte Dest. gereinigte Undecylen schm. bei —87°. Brechungsexponent bei 16: n_C^{16} = 1,4296, n_D^{10} = 1,4313, n_F^{16} = 1,4317. — *Heptadecylen.* Aus dem Ba-Salze der Ölsäure oder der Elaidinsäure; *Octylen* aus dem Ba-Salz der Nonylensäure. D. der Säure 0,9339, Brechungsexponent bei 15° 1,4596, F. 0,3°. Das reine Octylen hat den Kp. 126°, den Brechungsindex bei 15° von 1,4136. Bei der Dest. der KW-stoffe kann die Doppelbindung entweder unverändert bleiben oder sich verschieben, oder endlich, es kann eine partielle Verschiebung und damit ein Gemisch von Isomeren entstehen. Bei der Oxydation der durch Spaltung der Ozonide entstandenen Aldehyde entsteht lediglich die zugehörige Säure und nicht etwa Säuren mit einer geringeren Anzahl von C Atomen, wie dies bei Anwendung anderer Oxydationsmittel vorkommt. Z. B. entsteht aus dem Önanthol ausschließlich Heptylsäure unter Ausschluß der B. anderer Säuren mit geringerer C-Anzahl. Die bei der Ozonisierung des Decylens und nachfolgender Zers. entstehende wss. Lsg. war trübe u. hatte saure u. aldehydische Eigenschaften. Darin befand sich auch Formaldehyd. Die wss. Lsg. enthielt ein Säuregemisch mit der mittleren Anzahl von 6 C Atomen. Daneben waren an wasserlöslichen Säuren vorhanden: Essigsäure, Propionsäure u. Buttersäure, die mikrochemisch identifiziert wurden. Unter den öligen Säuren vermutet Vf. Valeriansäure, n. Hexylsäure und n. Heptylsäure. Nonylsäure ist vielleicht auch vorhanden. Enthielt das Decylen die Doppelbindungen an der Stelle 1—2, wie meistens in der Literatur angenommen wird, so hätte sich nur Formaldehyd und n. Nonylsäure bilden dürfen. Das Resultat der Ozonisierung zeigt, daß man es nicht mit einem einheitlichen KW-stoff, sondern mit einem Gemisch von solchen zu tun hat. Bei der Spaltung des Ozonides des Octylens entstand: Formaldehyd, Essigsäure, Propionsäure und hauptsächlich Buttersäure und wenig Fettsäuren mit 5, 6 und 7 Atomen C. Auch hier hat bei der Darst. des KW-stoffs eine partielle Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden, die zur B. eines Gemisches Anlaß gegeben hat. Auch der Ort der Doppelbindung in dem von Kahlbaum gelieferten sogenannten β-Octylen wurde von der Vf. bestimmt. Dies Octylen war in der Fabrik nach Angaben der Firma aus sekundärem Octylalkohol mit $ZnCl_2$ dargestellt worden. Frisch destilliert hatte dieser KW-stoff die folgenden Konstanten: Kp. 124—126°, $D.^{15}$ 0,725, Brechungsexponent für die D-Linie bei 15° 1,4142. Als Spaltungsprodd. des Ozonids wurden Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und ein Säuregemisch von 5 u. 6 Atomen C gefunden. Auch hier liegt also ein Isomerengemisch vor. Das Heptadecylen als Derivat der Ölsäure sollte eigentlich bei Spaltung des Ozonides je eine Säure mit 8 und 9 Atomen C ergeben. Tatsächlich erhält man hierbei eine Säure, deren Ba-Salz das Mol.-Gew. 462 besitzt, was auf

eine Säure mit mehr als 9 Atomen C hinauskommt, voraussichtlich ist dies ein Säuregemisch. Außerdem waren kleine Mengen Essig- u. Propionsäure vorhanden, Formaldehyd dagegen fehlte. Auch das Heptadecylen ist hiernach kein einheitlicher KW-stoff. Bei der Darst. der drei KW-stoffe blieb jedesmal ein schwarzer Rückstand in der Retorte. Dessen Unters. ergab, daß 12% des Bariumnonylats nicht an der B. des Decylens teilgenommen hatten, sondern als essigsaure Salze und Salze anderer Säuren zurückgeblieben waren. Die gleichen Resultate wie mit den schwarzen Rückständen des Octylens wurden auch mit denjenigen des Decylens und Heptadecylens erhalten.

Bei der Schmelzung von Ölsäure mit Kaliumhydrat bilden sich noch andere Säuren außer Palmitin- und Essigsäure. Vf. hat diese Prodd. näher untersucht. Da die Ölsäure unter Wrkg. des Lichtes niedere Säuren bildet, hat Vf. sein Ausgangsmaterial auf den eventuellen Gehalt an solchen Säuren untersucht. Doch konnten weder direkt, noch nach längerem Erhitzen der Ölsäure auf 280° mit W. flüchtige Säuren extrahiert werden. Durch Ozonisierung wurde die Ölsäure ebenfalls auf den Gehalt an Isomeren untersucht. Als Spaltungsprodd. des Ozonides wurden Azelainsäure und ihr Semialdehyd neben Nonylsäure und Nonylaldehyd erhalten. Die Ölsäure hatte daher eine Doppelbindung an der Stelle 9—10, und war einheitlich genug für die beabsichtigte Unters. der Einw. einer Kalischmelze. Es wurden als niedere Fettsäuren Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Oxalsäure identifiziert. Die Unters. der höheren Fettssuren ergab ein Gemisch von Fettsäuren mit 14—17 Atomen C. Eine Kalischmelze der Elaidinsäure ergab ebenfalls Ameisensäure, Essig-, Propion- und Buttersäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**. 317—44. 7/3. 1919. Leiden.) BYK.

A. C. Noordnyn, *Über Hydrate des Önanthols.* Bei Behandeln von Önanthol mit W. und Stehenlassen im Eisschrank krystallisiert ein *Önantholhydrat*, bestehend aus je 1 Mol. Aldehyd und H_2O; F. 11,4° unter B. zweier Schichten. Das von BUSSY (LIEBIGS Ann. **60**. 247) beschriebene Hydrat mit $^1/_2$ Mol. H_2O konnte nicht gefaßt werden. — Schmelzkurve: Önanthol + H_2O. Önanthol krystallisiert beim Abkühlen mit fl. Luft in schönen Krystallen, F. —42°. Eine Spur W. erniedrigt den F. zu —42,5°. Setzt man mehr W. zu, so steigt der F. infolge Hydratbildung. Das Gemisch von 10% W. und 90% Aldehyd erstarrt bei 11,4°. Auf weiteren Wasserzusatz erhält man 2 Schichten; beim Abkühlen krystallisiert das Hydrat vom F. 11,4° unter B. zweier Schichten; es ist dies der „Schmelz- und Schichtungspunkt. Der F. des W. sinkt auf Zusatz von Önanthol: Eutekticum: —0,058°, das Gemisch enthält dann 0,016% Mol. Önanthol. Auf weiteren Önantholzusatz Entmischung bei 0,019% Mol.; F. des Hydrats 11,4°. 100 g W. lösen bei 11,4° 0,019% Mol. Önanthol. — *p-Nitrophenylhydrazon des Önanthols.* Gelbe Kryställchen; F. 73°; swl. in W.; ll. in A. und Ä. Bei Abkühlen eines Gemisches von W. und Önanthol bildet sich ferner ein *Önantholdihydrat*; F. 50—70° konnte in kleinen Mengen einige Tage aufbewahrt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**. 345—50. [7/3. 1919].) SCHÖNFELD.

Mary Boyle, *Die Leitfähigkeiten der Jodanilinsulfosäuren.* Das Ergebnis der Arbeit, die die Leitfähigkeiten der untersuchten Verbb. in Tabellen wiedergibt, ist folgendes. Die Einführung von Jod in den Kern der Anilinsulfosäuren erhöht die Leitfähigkeiten der Säuren sehr erheblich, so daß dieselben in die Kategorie der starken Säuren kommen, welche OSTWALDS Verdünnungsgesetz nicht gehorchen. Nur bei einigen der Anilin-m-sulfosäuren kann ein annähernd konstanter Wert von K bestimmt werden. Maßgebend ist die Stellung des Jods zur Aminogruppe. In m- und p-Stellung ist der steigernde Einfluß auf die Stärke der Säure annähernd der gleiche, aber in o-Stellung ist der Einfluß sehr ausgeprägt. Der die Stärke der Sulfosäure vermindernde Einfluß der Aminogruppe wird durch Jod in o-Stellung

fast vollständig aufgehoben. Gemessen wurden die Leitfähigkeiten folgender Verbb. *Anilin-2-sulfosäure* und deren *6-*, *5-* und *4-Monojodderivate*, *Anilin-3-sulfosäure* u deren *6-*, *5-* und *4-Monojodderivate*, *Anilin-4-sulfosäure* und deren *2-* und *3-Monojodderivate*; *6-* u. *4-Monobromanilin-3-sulfosäure*; *5,4-* u. *6,4-Dibromanilin-2-sulfosäure*; *6-* und *4-Oxyanilin-3-sulfosäure*, *6-* und *4-Methylanilin-3-sulfosäure*; *6-* und *4-Methylanilin-2-sulfosäure*; *6,4-Dibromanilin-3-sulfosäure* und *6,4-Dichloranilin-3-sulfosäure*. Für *Anilin-3-sulfosäure* wurde $K = 2{,}11 \times 10^{-4}$ gefunden.

4-Jodanilin-2-sulfosäure. 0,51 g l. in 100 g W. von 25°. — *6-Jod-4-nitroanilin-2-sulfosäure.* (Soll wohl heißen *-3-sulfosäure*? d. Ref.). Aus 4-Nitroanilin-3-sulfosäure in viel W. u. wenig HCl mit Chlorjod bei 90—95°. Die Lsg. wird auf ganz kleines Vol. eingedampft. Dunkelgelbe Krystalle. — *4-Jod-2-nitrobenzolsulfosäure* Aus vorstehender Verb. durch Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. und Kochen der wl. Diazoverb. mit A. — Na-Salz(?) Gelbe Nadeln, die an der Luft trübe werden. — *5-Jodanilin-2-sulfosäure*, $C_6H_6O_3NJS$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit $SnCl_2$ bei 100°. Weiße Fällung aus sodaalkal. Lsg. mit konz. Säure. 0,26 g l. in 100 g W. bei 25°. — *6-Jod-p-phenylendiamin-2-sulfosäure.* Aus 6-Jod-4-nitroanilin-2-sulfosäure durch Reduktion mit $SnCl_2$ bei 100°. Weiße Krystalle, wl. in W. — *6-Jodanilin-2-sulfosäure*, $C_6H_8O_3NJS$. Aus vorstehender Verb. in möglichst wenig H_2SO_4 durch Diazotierung einer Aminogruppe und Kochen der Diazoverb. mit A. Hellbraune Nadeln aus W., zll. in W. — *4-Jodanilin-3-sulfosäure*, $C_6H_6O_3NJS$. Aus p-Nitroanilin-o-sulfosäure durch Diazotierung in schwefelsaurer Lsg. und Umsetzung mit Jodkalium; das abgeschiedene K-Salz der Jodnitrobenzolsulfosäure wird in starker Salzsäure suspendiert und mit Zinnchlorür reduziert. Nadeln aus W., 1,36 g l. in 100° W. bei 25°, $K = 8{,}08 \times 10^{-4}$. — *3-Jod-5-nitrobenzolsulfosäure.* Aus p-Nitroanilin-o-sulfosäure über die 6-Jod-4-nitroanilin-2-sulfosäure. Letztere wird diazotiert und die Diazoverb. mit A. gekocht. Hellgelbe Krystalle. Reinigung durch Krystallisation des Na-Salzes. — *5-Jodanilin-3-sulfosäure*, $C_6H_6O_3NJS$. Aus dem Na-Salz vorstehender Säure mit HCl und $SnCl_2$. Weiße Nadeln aus W., 1,31 g l. in 100 g W. bei 25°, $K = 23{,}5 \times 10^{-4}$. — *6-Jodanilin-3-sulfosäure*, $C_6H_6O_3NJS$. Aus o-Nitroanilin-p-sulfosäure durch Ersatz der Aminogruppe durch Jod und Reduktion der Nitrogruppe. Krystalle aus W., 0,48 g l. in 100 g W. bei 25°. — *2-Jodanilin-4-sulfosäure.* 2,07 g l. in 100 g W. bei 25°. — *3-Jodanilin-4-sulfosäure*, $C_6H_6O_3NJS + H_2O$. Aus 2-Jod-4-nitrobenzolsulfosäure durch Reduktion mit $SnCl_2$. Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W., 0,194 g der wasserfreie Säure l. in 100 g W. bei 25°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1505—17. Dez. [8/10.] 1919. Englefield Green, Surrey. Royal Holloway College.) Posner.

Marqueyrol, **P. Carré** und **P. Loriette**, *Versuche zur Darstellung von Pikrinsäure nach dem Salpetersäureverfahren und unter Verwendung von Salpetersäuren verschiedener Konzentration.* Die zu den Verss. verwandte Phenolsulfosäure wurde durch 3-stdg. Erhitzen von 100 g Phenol mit 250, 350, bezw. 450 g 92,5%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade dargestellt. Sie wurde 70° warm in 4—6 Mol. HNO_3 von 23—36° Bé. eingetragen und das Reaktionsgemisch in einer Reihe von Verss. noch 3 Stdn. auf 110° erhitzt. Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß sehr gute Ausbeuten erhalten werden, wenn man auf 100 g Phenol 350 g H_2SO_4 und 5 Mol. HNO_3 von 31,5° Bé anwendet und durch Auffangen der abdestillierenden HNO_3 für vollständige Ausnutzung derselben sorgt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 143—48. 5/2. 1920. [28/12. 1917.].) Richter.

S. Ruhemann, *Über den Diphenylenessigester.* Die Metallverbb. des *Diphenylenessigesters* vereinigen sich ohne weiteres mit den Estern von Säuren der Acetylenreihe. Mit *Phenylpropiolsäureäthylester* entsteht unter gleichzeitiger CO_2-Abspaltung *β-[Diphenylenmethyl]-zimtsäureäthylester*, $C_{24}H_{20}O_2$, gelbe Krystalle vom F. 98—99° aus A.; durch Verseifung erhält man die *Säure* $C_{22}H_{16}O_2$, gelbe Blättchen vom

F. 219—220°; wl. in Ä., ll. in A.; durch Reduktion mit Na-Amalgam entsteht die *β [Diphenylenmethyl]-β-phenylpropionsäure*, $C_{22}H_{18}O_2$, Prismen vom F. 184—185°; ll. in Ä. und A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 287—89. 14/2. [12/1.].) Pflücke.

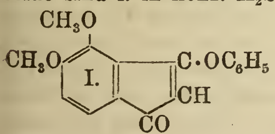
E. F. Armstrong und **T. P. Hilditch**, *Eine Studie über katalytische Wirkung auf festen Oberflächen.* II. (I. Mitt. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **96**. 137; C. **1920**. II. 649.) *Die Übertragung von Wasserstoff von gesättigten auf ungesättigte organische Verbindungen in flüssigem Zustande bei Gegenwart von metallischem Nickel.* Zweck der Verss.: Feststellung, ob gesättigte Verbb. mit Ni eine unbeständige Verb. zu geben vermögen, die in H und ungesättigte Verb. zerfällt. Bei 180° wird eine Mischung von *Cyclohexanol* mit *Methylcinnamat* bei Ggw. von Ni zu ca. 10% nach folgender Gleichung umgesetzt:

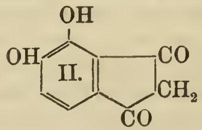
$$\underset{\text{Cyclohexanol}}{C_6H_{11}OH} + \underset{\text{Methylcinnamat}}{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3} = \underset{\text{Cyclohexanon}}{C_6H_{10}O} + \underset{\text{Methyl-}\beta\text{-phenylpropionat}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_1\cdot CH_3}$$

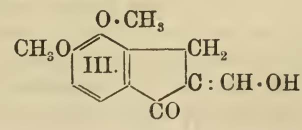
Die Umsetzung erfolgt nur, wenn die Komponenten flüssig sind. — *Dimethylcyclohexan*, sowie *Dihydropinen* reagieren mit Methylcinnamat bei 180° nicht, ein wenig bei 230°. Eine Mischung von *Äthylstearat* mit Methylcinnamat ergab mit Ni bei 230° geringe Mengen β-Phenylpropionat und *Methyloleat*. *Äthan* reagierte mit Cinnamat dagegen bei keiner Temp. Die Rk. erfolgt nach Ansicht der Verff. nach folgendem Schema: Gesättigte Verb. + Ni $\rightleftharpoons \begin{bmatrix}\text{Gesättigte}\\ \text{Verb. Ni}\end{bmatrix} \rightleftharpoons \begin{bmatrix}\text{Ungesättigte}\\ \text{Verb.} + \text{H} + \text{Ni}\end{bmatrix} \rightleftharpoons$ Ungesättigte Verb. + Ni + H. Dadurch ist auch erklärlich, daß bei teilweiser Hydrierung von Oleaten nebenher eine teilweise Umlagerung der Doppelbindung vor sich geht.

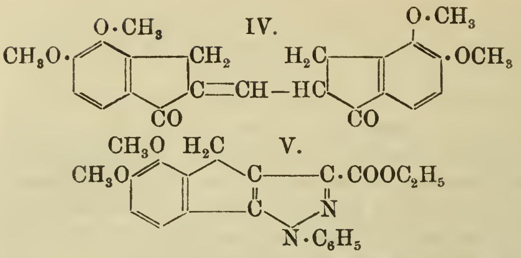
Experimentelles. Trennung von Methylcinnamat und β-Phenylpropionat durch Vakuumdest. Die erste Fraktion wurde mit NaOH verseift, und die freie β-Phenylpropionsäure in k. PAe. ausgeschüttelt, worin Zimtsäure fast unl. ist. — Cyclohexanol getrennt vom gleichzeitig gebildeten Hexanon mit Bisulfit. — Dimethylcyclohexan durch Hydrierung von Xylol. Überschuß von Xylol durch mäßig stark rauchende Schwefelsäure entfernt. Dann Kp. 129—132°. — Dihydropinen durch übliche Hydrierung der Pinenfraktion des Terpentinöls. — Äthylstearat durch Hydrierung von reinem Äthyloleat. F. 34°. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **96**. 322—29. 15/12. [18/8.] 1919.) A. Meyer.

S. Ruhemann, *Über die [2,3-Dimethoxyphenyl]-propiolsäure und das 4,5-Dimethoxyhydrindon. 2,3-Dimethoxyzimtsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_4$, aus 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, Na und Äthylacetat, Prismen vom F. 45—46° aus verd. A., $Kp._{15}$ 184 bis 185°. — *[2,3-Dimethoxyphenyl]-propiolsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, durch Bromaddition an vorhergehende Verb. über den 2,3-Dimethoxy-α,β-dibrompropionsäureester, der nicht isoliert wurde, u. darauffolgender Verseifung erhalten, Prismen vom F. 108—109°; wl. in PAe. — *2,3-Dimethoxy-β-chlorzimtsäureäthylester*, $C_{13}H_{15}O_4Cl$, aus vorhergehender Säure durch Einw. von HCl in A.; farbloses Öl vom $Kp._{12}$ 190—191°; liefert unter der Einw. von Na-Phenolat *2,3-Dimethoxy-β-phenoxyzimtsäureäthylester*, $C_{19}H_{20}O_5$, zähes, hellgelbes Öl vom $Kp._{12}$ 242—244°; er liefert bei der Verseifung die beiden stereomeren *2,3-Dimethoxy-β-phenoxyzimtsäuren*, $C_{17}H_{16}O_5$, die beide infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in A. leicht zu trennen sind: Die eine Säure bildet derbe Krystalle vom F. 192—193° unter Gasentw., die in Ä. wl. sind; die zweite Säure bildet seideglänzende Nadeln vom F. 137—138° (unscharf); ll. in Ä.; beide sind l. in konz. H_2SO_4 schon in der Kälte mit roter Farbe.









Durch sukzessive Behandlung mit PCl_5 u. $AlCl_3$ werden beide Säuren übergeführt in *4,5-Dimethoxy-3-phenoxyindon*, $C_{17}H_{14}O_4$ (I.), farblose, glänzende Blättchen vom F. 199—200° aus A., wl. in k. A., Bzl. und Ä.; Lsg. in konz. H_2SO_4 ist schwach gelb gefärbt und zeigt keine Fluorescenz. Als Kondensationsmittel kann konz. H_2SO_4 auch Verwendung finden, jedoch mit geringerer Ausbeute. Beim Kochen mit HJ geht die Verb. unter Abspaltung von Phenol u. den Methylengruppen über in das *4,5-Dioxy-1,3-indandion*, $C_9H_6O_4$ (II.), Nadeln vom F. 277 bis 278° unter Zers., l. in Alkalien u. ihren Carbonaten; Lsg. in NH_3 gibt mit $AgNO_3$ ein weißes Silbersalz, das sehr unbeständig ist und schnell schwarz wird; $FeCl_3$ gibt rotviolette Färbung. — *4,5-Dimethoxy-1-hydrindon*, $C_{11}H_{12}O_3$, durch sukzessive Behandlung der 2,3-Dimethoxy-β-phenylpropionsäure mit PCl_5 u. $AlCl_3$, F. 77—78°. Verss., die Verb. mit p-Nitrosodimethylanilin in das Azomethin überzuführen, waren erfolglos. Einw. von Alkali auf die alkoh. Lsg. des Gemisches beider Verbb. ergab statt Azomethin *p,p'-[Tetramethyldiamino]-azoxybenzol*. — *2-[Oxymethylen]-4,5-dimethoxy-1-hydrindon*, $C_{12}H_{12}O_4$ (III.), aus 4,5-Dimethoxy-1-hydrindon mit Äthylformiat und Na-Alkoholat in Ä.; Nadeln vom F. 135—136° aus verd. A. zu einer roten Fl.; beim Trocknen färbt sich die Verb. gelblich; alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ dunkelgrüne Färbung; NaOH, NH_3 u. Na_2CO_3 lösen mit rotvioletter Farbe; Zusatz von $AgNO_3$ zur Lsg. in NH_3 entsteht kein Nd., beim Erwärmen erfolgt Reduktion. Cu-Salz, $(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$, mkr. Nadeln aus A. — *Anilid*, $C_{18}H_{17}O_2N$, gelbe Prismen vom F. 168°; ll. in A. — Beim Erhitzen auf 160° kondensiert sich die Verb. unter Abspaltung von Ameisensäure zu der *Methenylverb.*, $C_{23}H_{22}O_6$ (IV.), rote Prismen vom F. 222°; wl. in A. — *4,5-Dimethoxy-1-hydrindon-2-oxalsäureäthylester*, $C_{15}H_{16}O_6$, gelbe Nadeln vom F. 132—133°, wl. in k., reichlich l. in sd. A.; Lsg. des Esters wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün; durch Verseifen mit alkoh. KOH gibt er die *Säure* $C_{13}H_{12}O_6$, gelbe Nadeln vom F. 232° unter Zers.; swl. in A.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ rotbraune Farbrk. — Der Ester $C_{15}H_{16}O_6$ reagiert mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Ggw. konz. HCl in alkoh. Lsg. unter B. von *1-Phenyl-7,8-dimethoxy-[indeno-2',3' : 4,5-pyrazol]-3-carbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{20}O_4N_2$ (V.), farblose, seideglänzende Nadeln vom F. 172—173° aus sd. A., beim Verseifen entsteht die entsprechende *Säure* $C_{19}H_{16}O_4N_2$, haarfeine Nadeln vom F. 240—241° unter Zers. aus sd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 274—84. 14/2. [20/1.].) PFLÜCKE.

W. Dilthey und **R. Taucher**, *Zur Kenntnis der Chinopyranderivate.* (*Über Pyryliumverbindungen* VI.; V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2040; C. **1920**. I. 74). Das Pyryliumsalz (I.) gibt beim Behandeln mit schwachen Alkalien keine ψ-Base, sondern eine Anhydrobase (vgl. DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1201; C. **1919**. III. 337), der nunmehr die Formel (II.) zuerteilt wird. Zum Vergleich werden die entsprechenden γ-Chinopyranderivate studiert. Die Salze der Formel (III.), die den früher beschriebenen Pyryliumsalzen entsprechen, liefern mit schwach hydrolysierenden Mitteln glatt die fast farblose ψ-Base (IV. oder V.); Stellung des Hydroxyls wird durch B. des Disemicarbazons (VI.) wahrscheinlich gemacht. Diese Pyryliumsalze werden durch Salzsäure vergleichsweise schwierig entmethyliert zu Verbb. vom Typus (VII.), die ihren Isomeren sehr ähneln, aber gelblicher gefärbt sind und sich in W. fast ohne Hydrolyse lösen; sie werden von Alkalien in die dunkelrote Anhydrobase (VIII.) übergeführt, die, obwohl ihrem α-Isomeren sehr ähnlich, kein Semicarbazon liefert. Aus (VIII.) bildet sich unter

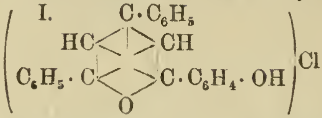
Aufnahme von W. relativ langsam (mittels Pyridins in wss.-alkoh. Lsg.) die ψ-Base (IX.). Sie liefert eine leicht faßbare Acetylverb. (X. oder XI.), gibt leicht beim Erhitzen oder Umkrystallisieren W. ab unter B. der Verb. (VIII.) und bildet mit Säuren Pyryliumsalze zurück.

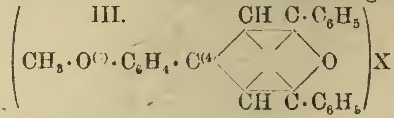
Anisaldiacetophenon, $C_{24}H_{22}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, durch Kochen von Acetophenon, Anisaldehyd und wss.-alkoh. Natronlauge. Krystalle aus Ä., F. 105°, wl. in Ä., ll. in Bzl. Eine zweite Modifikation, Speere aus Ä., F. 93°, geht durch Umkrystallisieren aus Bzl. in die erste über; die Lsgg. beider Formen in konz. H_2SO_4 werden nach einigen Tagen gelb mit grüner Fluorescenz. — *Disemicarbazon*, $C_{26}H_{28}O_3N_6$, wl. farblose Krystalle, F. 246—247° (unkorr.). — *2,6-Diphenyl-4-[p-methoxyphenyl]-pyryliumchlorid-FeCl₃-Doppelsalz*, $C_{24}H_{19}O_2Cl\cdot FeCl_3$ (vgl. Formel III.), aus Acetophenon und Anisalmono- oder -diacetophenon in Eg. durch festes $FeCl_3$-Hydrat. Gelbe Nädelchen aus Aceton + Ä., F. 226° (unkorr.), zll. in A. und W. ohne Fluorescenz. — *α,ε-Diphenyl-γ-[p-methoxyphenyl]-α-oxy-ε-oxo-α,γ-pentadien*, $C_{24}H_{20}O_3$ (IV. oder V.), aus der Acetonlsg. des vorigen Salzes mit sehr viel W. und etwas mehr als der berechneten Menge Na-Acetat. Voluminöse, gelbliche Nadeln aus Ä., F. 122° (unkorr.), in rauchender H_2SO_4 mit blaugrüner Fluorescenz l. — *Disemicarbazon*, $C_{26}H_{26}O_3N_6$, Krystalle, F. 218° (unkorr.). — *Pikrat*, $C_{30}H_{21}O_9N_3$. Rotbraune Nadeln, aus Aceton oder Eg., F. 244°. — *Saures Chlorid*, $C_{24}H_{20}O_2Cl_2$. Gelber krystalliner Nd., zers. sich gegen 140°. — Erhitzt man die ψ-Base (IV. oder V.) mit konz. HCl auf 160—170°, löst das zunächst entstandene gelbe Chlorid in 50%ig. A. und etwas HCl und versetzt die Lsg. mit konz. HCl, so daß zunächst kein Nd. entsteht, so scheidet sich nach längerer Zeit *2,6-Diphenyl-4-[p-oxyphenyl]-pyryliumchlorid*, $C_{23}H_{17}O_2Cl$ = Formel (VII.), in stahlblauen Nadeln, F. 320° (unkorr.; Zers.), ab. Durch Umkrystallisieren des Rohchlorids aus wenig A. und Fällen mit viel HCl entsteht das *saure Chlorid*, $C_{23}H_{17}O_2Cl\cdot {}^1/_2\,HCl$, gelber Nd. Beide Chloride sind ll. in A. und W., die Lsgg. zeigen keine Fluorescenz. Bei längerer Behandlung mit Pyridin entstehen eine *Verb.* $C_{28}H_{20}O_4$, Nadeln aus Ä., F. 166°, die mit konz. H_2SO_4 eine dunkelgrüne Lsg. gibt, und eine *Verb.* $C_{23}H_{20}O_6$, farblose Krystalle aus Pyridin, F. 239—240°, die sich beim Liegen rötet und mit konz. H_2SO_4 eine kornblumenblaue Lsg. gibt. — *Bromid*, $C_{23}H_{17}O_2Br$, entsteht wie das Chlorid (VII.). Braunrote Krystalle, schm. oberhalb 320°. — *2,6-Diphenyl-4-chinopyran*, $C_{23}H_{16}O_2$ = Formel (VIII.), durch Verdünnung der alkoh. Lsg. des Chlorids (VII.) mit W. unter Zusatz von Na-Acetat. Dunkelviolettrote, messingglänzende, trocken haltbare Krystalle, F. 262—264°, ll. in A., Ä., Chlf.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert nach einigen Tagen blaugrün; Rk. mit Semicarbazid unter Entfärbung ohne B. eines Semicarbazons; gibt mit Säuren orangegelbe Salze, die schon durch Leitungswasser zerlegt werden; ist rötlicher als das α-Isomere, dem es absorptionsoptisch sehr ähnlich ist. — *Carbinolbase*, $C_{23}H_{18}O_3$ = Formel (IX.), aus der alkoh. Lsg. der Verb. (VIII.) durch W. Schwach rötliche, zersetzliche Krystalle aus Ä. — *Acetylderivat*, $C_{25}H_{20}O_4$ = Formel (X.) oder (XI.), durch Kochen der Verb. (VII.) mit Acetanhydrid und Zerlegen mit W. Fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 122—123°.

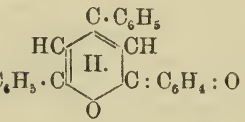
W. Dilthey trägt zu seiner IV. Mitt. über Pyryliumverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1195; C. **1919**. III. 337) nach: *Disemicarbazon des α-[p-Oxyphenyl]-γ,ε-diphenyl-α-oxy-ε-oxo-α,γ-pentadiens*, $C_{25}H_{24}O_3N_6$ = Formel (XII.). Farblose Prismen aus Pyridin + A., F. 191—192°. — Das dort beschriebene *Pikrat* des *4-[p-Methoxyphenyl]-2,6-diphenylpyryliums* hat nicht die angegebene Zus., sondern stellt, der Formel $C_{30}H_{21}O_9N_3$ entsprechend, ein *neutrales* Salz vor.

Seine V. Mitteilung über Pyryliumverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2040; C. **1920**. I. 74) ergänzend, teilt **W. Dilthey** auf einen Einwand KEHRMANNs mit, daß die Umwandlung des aus Desoxybenzoin und Benzalacetophenon erhaltenen

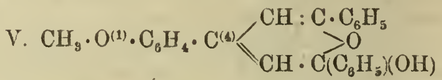
Enols in ein Diketon auch in Pyridin durch Kochen mit Alkali (ohne A.) gelingt.



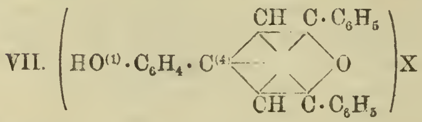


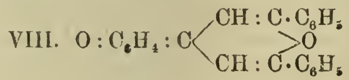


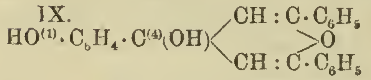
IV. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot C^{(1)}(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3{}^{(4)}):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$

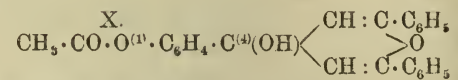


VI. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3):CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$







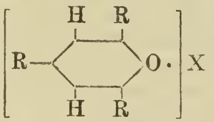


XI. $CH_3\cdot CO\cdot O^{(1)}\cdot C_6H_4\cdot C^{(4)}(:CH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$

XII. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C^{(1)}(C_6H_4\cdot OH^{(4)}):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 252–60. 14/2. [3/1.] Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) Ilberg.

W. Dilthey, *Carbonium oder Oxonium?* (*Über Pyryliumverbb.* VII.; VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 252; vorst. Ref.) Der Vf. diskutiert die für Pyryliumsalze vorgeschlagenen Formeln von Gomberg, von Werner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3309; C. **1901**. II. 1166) u. Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1535; C. **1919**. III. 1055) und schlägt das nebenstehende Formelbild vor, das an die Vorstellungen



Baeyers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 569; C. **1905**. I. 821) erinnert, und das folgendes zum Ausdruck bringen soll: 1. Die Kraft, die den elektrolytisch abdissoziierenden negativen Rest in der zweiten Sphäre bindet, kommt nicht einem einzelnen Atom zu, sondern dem ganzen Komplex. 2. Eines der C-Atome ist im Zustande des Zentralatoms im Triphenylmethyl. 3. Bei der B. der ψ-Base kann das Hydroxyl sowohl an das α-, wie an das γ-C-Atom zurückwandern; nach der Rückwanderung gleichen sich die beiden anderen Valenzpaare zu normalen Lückenbindungen aus, infolge dessen können die β-C-Atome kein Hydroxyl binden. Diese Vorstellungen sind auf die N-Atome in Azinen, Oxazinen u. Thiazinen übertragbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 261–65. 14/2. [3/1.] Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) Ilberg.

S. Ruhemann und **S. I. Levy**, *Über das [4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromon. β-[4-Methoxy-1-naphthyl]acrylsäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_3$, aus 4-Methoxynaphth-1-aldehyd u. Essigester in Ggw. von Na; gelbliche Prismen vom F. 59° aus konz. Lsg. in A.; ll. in A. und CS_2. — *β-(4-Methoxy-1-naphthyl)acrylsäure*, $C_{14}H_{12}O_3$, durch Verseifung aus dem Ester; F. 215°; unl. in W., Chlf. und PAe., swl. in Ä., l. in Eg. und sd. A. — *β-(4-Methoxynaphthyl)propionsäure*, $C_{14}H_{14}O_3$, durch Reduktion vorhergehender Säure mit Na-Amalgam in Sodalsg.; farblose Nadeln vom F. 163 bis 164°; swl. in sd. W.; ll. in A. — *Ag-Salz*, $C_{14}H_{13}O_3Ag$, weiß; bräunt sich im Licht. — *Äthylester*, $C_{16}H_{18}O_3$, farbloses Öl vom Kp.$_{10}$ 206–207°. Verss., die Säure in das entsprechende Hydrindon überzuführen, blieben erfolglos. — *β-(4-Methoxy-1-naphthyl)-α,β-dibrompropionsäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_3Br_2$, durch Einw. von Br auf den [Methoxynaphthyl]acrylsäureester in CS_2-Lsg., farblose Nadeln vom F. 108 bis 109° unter Zers., aus PAe. (Kp. 50–60°); wenig beständig; ll. in h. A. unter

Zers.; l. in CS_2. — *[4-Methoxy-1-naphthyl]propionsäure*, $C_{14}H_{10}O_2$, durch Behandeln des vorhergehenden Dibromids mit alkoh. Kali, gelbe Nadeln vom F. 159° unter Gasentw.; ll. in Ä., A. und Eg.; schmilzt unter h. W., zers. sich bei längerem Erhitzen mit W. unter Entw. von CO_2 u. B. von *[4-Methoxy-1-naphthyl]methylketon*, $C_{13}H_{12}O_2$, aus sd. PAe. Farblose Prismen vom F. 72—73°, zu einer hellgelben Fl.; unl. in Alkalien; l. in Bzl; alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid keine Farbrk. — *[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-chloracrylsäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_3Cl$, durch Einw. von HCl-Gas auf [Methoxynaphthyl]propiolsäure in A.; gelbes, dickfl. Öl vom $Kp._{15}$ 230—240° unter teilweiser Zers. — *[4-Methoxy-1-naphthyl]propiolsäuremethylester*, $C_{15}H_{12}O_3$, durch Veresterung mit Methylsulfat, Nadeln vom F. 97°, die bei Einw. des Sonnenlichtes gelb werden. — *[4-Methoxy-1-naphthyl]propiolsäureäthylester*, $C_{16}H_{14}O_2$, gelbliche Prismen vom F. 81—82°. — *β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-phenoxyacrylsäureäthylester* wurde durch Umwandlung des [4-Methoxy-1-naphthyl]-β-chloracrylsäureäthylesters mit Natriumphenolat erhalten, jedoch nicht isoliert. Die Verseifung des Esters ergab: 1. *β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-phenoxyacrylsäure*, $C_{20}H_{16}O_4$, bräunliche Prismen vom F. 180—181° unter Gasentw., ll. in h. A., und 2. den *Phenyläther des 3-Oxy-8-methoxy-[α,β-naphthindons-1]*, $C_{20}H_{14}O_3$, Prismen vom F. 186—187°; in sd. A. wl.; unl. in Alkalien; konz. H_2SO_4 löst rot; alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ gelb. — *[4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromon*, $C_{20}H_{14}O_2$, aus β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-phenoxyacrylsäure in Bzl. mit P_2O_5 u. $AlCl_3$, hellgelbe Nadeln vom F. 177—178°, wl. in Ä. u. A.; in sd. A. ll.; alkoh. rote Lsg., fluoresciert grün, ebenso wie die gelbe Lsg., in konz. H_2SO_4. Die Entmethylierung zu [Oxynaphthyl]chromon wurde versucht, die Unters. konnte wegen Materialmangel jedoch nicht durchgeführt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 265—74. 14/2. [12/1.].) PFLÜCKE.

S. Ruhemann, *Über die Bildung der Chromone.* Es wurde versucht, die *Chromone*, vom *β-Chlorcrotonsäureester* ausgehend, in ähnlicher Weise aufzubauen, wie die Flavone aus den aromatischen Säuren der Acetylenreihe. Es gelingt, jedoch mit sehr unbefriedigender Ausbeute. Durch Einw. von Na-Phenolat auf die stereomeren, aus Acetessigester erhältlichen *β-Chlorcrotonsäureester* entsteht der *β-Phenoxycrotonsäureäthylester*; die durch Verseifen erhaltene Säure, in Bzl. suspendiert, gibt beim Erwärmen in Ggw. von PCl_5 *2-Methylchromon* (F. 72—73°). — Analog entsteht über den *β-p-Kresoxycrotonsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_3$, farbloses Öl vom $Kp._{14}$ 152—153°, u. über die entsprechende *Säure*, $C_{11}H_{12}O_3$, Nadeln, beim Erhitzen Zers.; swl. in W.; l. in sd. A. u. Bzl., das *2,6-Methylchromon*, $C_{11}H_{10}O_2$, Prismen vom F. 103—104° aus PAe. (Kp. 40—60°); konz. H_2SO_4 löst farblos mit blauer Fluorescenz; Platinsalz, $(C_{11}H_{10}O_2)_2H_2PtCl_6$, orangefarbene Prismen vom F. 185° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 285—87. 14/2. [21/1.].) PFLÜCKE.

L. A. Mikeska, J. K. Stewart und **Louis E. Wise**, *Zur Herstellung lichtempfindlicher Farbenchinolinbasen gebrauchte Zwischenprodukte.* I. Mitteilung. Eingehende Beschreibung der Darst. von Chinaldin, Chinolin, Toluchinaldin und 2,4-Dimethylchinolin nach den bekannten SKRAUPschen Synthesen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 456—58. 1/5. [24/2.] 1919. Washington D.C. Farbenlab. des Bureau of Chemistry.) GRIMME.

Carl A. Lund und **Louis E. Wise**, *Zur Herstellung lichtempfindlicher Farben gebrauchte Zwischenprodukte.* II. Mitteilung. *Quaternäre Halide.* (I. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Herst. folgender Jodalkylate: *Chinolinjodmethylat*, $C_9H_7 \cdot CH_3J + H_2O$, F. 70—71°, wasserfrei F. 131—133°, *Chinolinjodäthylat*, F. 155—157°. Ausbeute 75—85%. — *Chinaldinjodmethylat*, $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$. F. 190°. — *Chinaldinjodäthylat*, $C_{10}H_9N \cdot C_2H_5J$. Braune Nadeln, Zers. bei 231—234°. Ausbeute 70—80%. — *p-Toluchinaldinjodmethylat*, $C_{11}H_{11}N \cdot CH_3J$. Zers. bei 246 bis 247°. Ausbeute 65—75%. — *p-Toluchinaldinjodäthylat*, $C_{11}H_{11}N \cdot C_2H_5J$. Zers. bei 213—216°. Ausbeute 65—75%. — *2,4-Dimethylchinolinjodäthylat*, $C_{11}H_{11}N \cdot$

C_2H_5J. Gelbe Krystalle aus A. F. 223—225°. Ausbeute ca. 50%. — Best. des Jodgehaltes. Ca. 0,3 g Jodid in geeignetem 500 ccm-Kolben in 200 ccm W. gel., Zugeben von 5 ccm 50%ig. HNO_3. Unter starkem Umschütteln mit überschüssiger 0,05-n. $AgNO_3$-Lsg. versetzen, zurücktitrieren mit 0,07-n. Rhodanammoniumlsg. bis zur bleibenden Lachsfärbung. Indicator 3 ccm gesättigte Eisenalaunlsg. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 458—60. 1/5. [24/2.] 1919. Washington D.C., Farbenlab. des Bureau of Chemistry.) GRIMME.

E. Biochemie.

August Rippel, *Der biologische Abbau der pflanzlichen Zellmembranen.* Besprechung des Abbaues von verholzten Membranen, von Hemicellulosen u. echter Cellulose durch höhere u. niedere Pflanzen u. Tiere. (Angew. Botanik **1**. 78—97. Juni-Juli 1919. Breslau, Agrikulturchem. u. Bakteriol. Inst. d. Univ.) KEMPE.

Josef Spek, *Experimentelle Beiträge zur Kolloidchemie der Zellteilung.* Beobachtungen an der Einw. von Salzlsgg. auf Paramäcien gestatten die Aufstellung folgender Theorie der Zellteilung: Vor jeder Zellteilung wird durch das Auftreten einer Base, die als Nebenprod. der Nucleinsynthese entsteht und in die Äquatorregion der Zelle diffundiert, eine Verquellung der Plamakolloide veranlaßt. Eine Permeabilitätssteigerung während der Zellteilung bringt immer wieder eine Erhöhung des Salzgehaltes der Zelle mit sich. Die eindringenden Salze kompensieren die quellungsfördernde Wrkg. der Base. Bei Erreichung eines bestimmten Salzgehaltes hören die Zellteilungen auf. Das Auftreten besonders gut quellbarer Stoffe in den Zellen bringt neue Zellteilungen in Gang. Eine Aufquellung der Kolloide erleichtert den Gasaustausch und hydrolytische Prozesse im Zellkörper. Jede Zellteilung leitet automatisch eine weitere Zellteilung ein. (Kolloidchem. Beih. **12**. 1—91. [16/7. 1919.] Heidelberg, Zoolog. Inst. d. Univ.) LIESEGANG.

1. Pflanzenchemie.

Georges Tanret, *Über den Honigtau der Pappel.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 56—58. 5/1. 1920. [14/11. 1919]. — C. **1920**. I. 470.) KEMPE.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Über ein neues, durch Emulsin hydrolysierbares Glucosid, das Scabiosin.* Aus der Wurzel der Scabiosa Succisa, die früher als Volksmittel innerlich gegen Lungenkrankheiten und äußerlich gegen Krätze angewandt wurde, konnte ein Glucosid in fast reinem Zustande isoliert werden. Das Glucosid ist optisch aktiv $[\alpha]_D = 106,52°$, und kann durch Emulsin oder durch H_2SO_4 gespalten werden. Es treten dabei Traubenzucker und ein gelbrotes, in W. unl. Produkt auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 486—91. 1/3.) JOACHIMOGLU.

C. van Wisselingh, *Beiträge zur Kenntnis der Saathaut. V. Über die Saathaut der Linaceen.* (IV. Mitt. vgl. Pharm. Weekblad **56**. 1245; C. **1919**. III. 887.) Die Samen von Linum usitatissimum L. werden aus A. in Ä. gebracht und zur Entfernung von Fetten kurz aufgekocht, dann über A. in W. gebracht und kurz mit $KClO_3$ und HNO_3 erwärmt zur Lsg. der Stärke und Umwandlung des Protoplasmas, das dann mit W. und verd. KOH gelöst wird. Darauf wird wieder ausgewaschen und mit verd. J-KJ-Lsg. behandelt. Die gelbgefärbte äußere Cuticula läßt sich dann leicht mechanisch entfernen. Mit 66,5%ig. H_2SO_4 wird die Cellulose blau gefärbt und mit 76—85,5%ig. H_2SO_4 entfärbt und gelöst. Die gelbgefärbte innere Cuticula war dann isoliert und leicht erkennbar. (Pharm. Weekblad **56**. 1437—48. 25/10. 1919.) HARTOGH.

C. van Wisselingh, *Beiträge zur Kenntnis der Saathaut. VI. Über die Saathaut der Onagraceen und Lythraceen.* (V. Mitt. vgl. Pharm. Weekblad **56**. 1437; vorst. Ref.) Die Anatomie und Entwicklungsgeschichte der einzelnen Samenkörner werden ausführlich geschildert. Da die Unters. mit Phloroglucin keine ausreichende

Gewißheit über die Verholzung der Einzelteile gab, wurde durch Erwärmen mit $KClO_3$ und HNO_3 u. Maceration mit verd. Chromsäure der Holzstoff entfernt und der Celluloserest mit J-KJ-Lsg. in H_2SO_4 zum Unterschied von Korklamellen und die Cuticula blau gefärbt. Beim Kochen mit konz. KOH wird Kork verseift, so daß er nicht mehr Blaufärbung gibt. Holz gibt aber dann mit J-KJ-Lsg. in 66,5%ig. H_2SO_4 Gelbfärbung. (Pharm. Weekblad **57**. 77—83. 125—39. 24. u. 31/1.) HARTOGH.

L. R., *Der Sump, Balanites aegyptiaca, Del.* Nach AMMANN (L'Agronomie Coloniale **1919**. Sept.-Okt.) bestehen die Früchte dieses Baumes des westlichen Afrikas aus dem Samenkerne (8,8%), der Samenschale (48,3%) und dem Fruchtfleische (42,9%). Der Kern enthält 41,8% Fett und 25,32% N-Substanz, ist aber an sich zu geringfügig, um im großen verwendet werden zu können. Das Fruchtfleisch enthält 40,3% Zucker und gibt 9,7 bis 10 8 ccm A. auf 100 g Frucht. Die Eingeborenen benutzen das Fruchtfleisch zur Herst. eines Getränkes. Die Verwendung der Früchte, bezw. des Fruchtfleisches könnte nur an Ort u. Stelle erfolgen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**. 702. 30/12. 1919.) RÜHLE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

M. Molliard, *Aseptische Knollenbildung der Karotte und der Dahlia.* Bei beiden Arten wurde unter vollkommener Asepsis die B. von Knollen festgestellt, ferner Weitergedeihen nach Übertragung in sterilisierten Nährboden. Bei dieser Züchtungsart scheint die Karotte Glucose (5—7,5%) nicht zu assimilieren. (C. r. soc. de biologie **83**. 138—40. 14/2.*) SPIEGEL.

H. Kufferath, *Über die Art der Impfung der Milchsäurefermente in die industriell benutzten künstlichen Zuckernährböden.* In den technischen Schriften wird die Zus. derartiger Nährböden zu 100 Teilen Trauben- oder Milchzucker, 1 Pepton, 0,2 K_2HPO_4, 1 NH_4Cl, 50 gefällter Kreide u. 100 W. angegeben. Um hierin eine prompte Gärung herbeizuführen, müssen die Fermente, besonders für die Arbeit mit Lactose, vorher in frischer Milch gezüchtet werden, die dann noch vor Eintritt der Gerinnung zu verwenden ist. (C. r. soc. de biologie **83**. 199 bis 201. 21/2. [31/1.*] Bruxelles, Inst. PASTEUR; Lab. intercommunal.) SPIEGEL.

A. Trillat, *Einfluß der Änderung des Barometerdrucks auf die Bakterientröpfchen in der Luft.* Die Schwankungen des Barometerdrucks über einen Einfluß auf die Vitalität der Bakterien und auf ihre Anhäufung in den niederen Luftschichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 538—40. 1/3.) JOACHIMOGLU.

Jean Effront, *Über das Verhältnis zwischen der Vermehrung der Zellen und der Enzymbildung.* Bierhefe läßt sich an alkal. Milieu bis zu 60—70 g $NaHCO_3$ im Liter gewöhnen, bewirkt dann Zuckerinversion u. alkoh. Gärung ebenso schnell, wie in alkalifreiem Nährboden, aber unter vollständigem Aussetzen der Vermehrung. (C. r. soc. de biologie **83**. 194—95. 21/2. [31/1.*].) SPIEGEL.

G. Haswell Wilson, *Über die direkte Züchtung von Tuberkelbacillen aus dem Gewebe.* Zur Züchtung der Bacillen aus tuberkulösen Geweben wurden diese mit Antiform behandelt. Die Wrkg. des *Antiformins* ist ausgiebiger, wenn man die Gewebe vorher mit Quarzsand verreibt, der keinen Einfluß auf die Vitalität der Tuberkelbacillen ausübt. (Brit. Medical Journ. **1920**. 146—47. 13/1.) JOACHIMOGLU.

Louis Matruchot und **Pierre Sée**, *Wirkung des Chlorpikrins auf verschiedene Schimmelpilze.* Vertreter der Arten Nocardia, Mucor, Penicillium, Amblyosporium, Hypomyces, Botrytis, Chaetomium wurden sämtlich durch mit Chlorpikrin gesättigte Luft in 8 Stdn., durch Luft mit 10 cg im Liter außer Amblyosporium in 48 Stdn. abgetötet. Am empfindlichsten war Hypomyces. (C. r. soc. de biologie **83**. 170 bis 171. 21/2.*) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

L. A. Steinkoenig, *Vorkommen von Fluor in Böden, Pflanzen und Tieren.* Vf. konnte in zahlreichen Böden, pflanzlichen u. tierischen Prodd. Fluor in merklichen Mengen nachweisen. Als Quelle für das Vorkommen im Boden sind die Minerale Biotit, Turmalin, Muscovit, Apatit, Fluorit und Phlogopit anzusprechen. Den höchsten Gehalt zeigt der Micaglimmer. Die Pflanzenwurzeln nehmen es aus diesen Quellen auf und sorgen so indirekt für den Übergang in tierische Prodd. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 463—65. 1/5. 1919. [4/11. 1918.] Washington D.C., Bureau of soils des Dept. of Agriculture.) Grimme.

E. Rost, *Zink und Kupfer, regelmäßige Bestandteile des menschlichen Körpers.* Eine auszugsweise Wiedergabe der Untersuchungsergebnisse, über die an anderer Stelle (vgl. Rost u. Weitzel, Arbb. Reichs-Gesundh.-Amt **51**. 494; C. **1920**. I. 42) bereits berichtet wurde. (Umschau **24**. 201—2. 13/3.) Borinski.

Otto Fürth, *Neuere Forschungen über die Physiologie und Pathologie melanotischer Pigmente.* Zusammenfassende Darst. der vom Vf. und anderen Autoren über die Melanine erhaltenen Resultate. (Wien. med. Wchschr. **70**. 229—31. 24/1. u. 281—88. 31/1. 1920. [7/11.* 1919.].) Joachimoglu.

4. Tierphysiologie.

Maurice Herlant, *Die Kohlensäure als Mittel experimenteller Parthenogenese beim Seeigel (Paracentrotus).* Es gelingt, die Erscheinung hervorzurufen, wenn man die Eier nur kurze Zeit in mit CO_2 gesättigtes, dann wieder in gewöhnliches Seewasser u. nach 20—30 Minuten in hypertonische NaCl-Lsg. bringt. (C. r. soc. de biologie **83**. 188—90. 21/2. [31/1.*] Univ. de Bruxelles, Inst. d'Anatomie.) Spiegel.

G. Hainiss, *Die Behandlung der Anämien mit Arsoferrin.* Eine Tablette entspricht 1 Tropfen Fowlerscher Lsg. Vf. weist darauf hin, daß der Arzt mit einer Reihe von Eisen- und Arsenpräparaten ausgerüstet sein muß, damit er einerseits die bei den Kranken nicht selten vorhandene schlechte Toleranz gegen Arsen und Eisen bekämpfen kann, andererseits durch das gewinnende Äußere des Präparates das Zutrauen des Patienten erlangt. (Wien. med. Wchschr. **70**. 253. 13/1.) Joachim.

G. Irving, *Sublimierter Schwefel bei Quecksilbervergiftung.* Bei Patienten, die therapeutisch intramuskulär Quecksilber erhielten, konnte die tägliche Darreichung von einem Teelöffel sublimierten Schwefels das Zustandekommen einer Quecksilbervergiftung vollkommen verhindern. (Brit. Medical Journ. **1920**. 149—50. 31/1.) Joachimoglu.

David I. Macht, *Die Wirkung von Benzylalkohol und Benzylestern auf Helminthen.* Benzylalkohol tötet bei einer Konz. von 0,5% Regenwürmer sehr schnell ab. *Benzaldehyd* ist weniger wirksam und noch weniger Benzylacetat. Widerstandsfähiger als die Regenwürmer sind die Ascariden von Schweinen. Wahrscheinlich kann das Anthelminthicum viel langsamer in die Ascariden defundieren. In klinischen Fällen (Bandwürmer) zeigten die Substanzen eine schwache Wrkg. Ob sie in ausgedehntem Maße als therapeutische Mittel in Frage kommen, kann nur durch weitere klinische Prüfungen entschieden werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 323—26. Dez. [15/9.] 1919. Johns Hopkin Univ.) Joachim.

F. Deutsch, *Calcium-Dionin bei Rhinitis acuta.* Die Kombination von Dionin und Calcium wird empfohlen. Dosierung: Calcii lactici 3,0—4,0, Dionini 0,04, Aqu. destill. 100,0, Syr. rub. Idaei 50,0. In einem Tage zu nehmen. (Wien. med. Wchschr. **70**. 299. 31/1.). Joachimoglu.

Hugo Binko, *Dionin bei Erkrankungen der oberen Luftwege.* Günstige therapeutische Resultate bei Laryngospasmus, Keuchhusten usw. Das Präparat kann mit Guajacol in folgender Form combiniert werden: Guajacoli carboni., Sacch. aa.

0,50, Dionini 0,02, M. f. p. Erwachsene können 3 Pulver täglich nehmen. (Wien. med. Wchschr. **70**. 298. 31/1.) JOACHIMOGLU.

Karl Kofler, *Dionin in der Laryngorhinologie.* Günstige Resultate bei der Behandlung des akuten Schnupfens. (Wien. med. Wchschr. **70**. 299—300. 31/1.) JOACHIMOGLU.

A. D. Bush, *Durchströmung der Medulla der Schildkröte mit Atropin, Kaffein und Strychnin.* Durchströmung der Medulla der Schildkröte mit Atropin bei einer Konz. von 0,02% und Kaffein bei einer Konz. von 0,04% erregen nur sehr wenig oder üben kaum einen Einfluß auf das Vaguszentrum, während Strychnin bei einer Konz. von 0,0033% eine prompte, aber vorübergehende Erregung des Vaguszentrums hervorruft. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 313—17. Dez. [29/9.] 1919. Missouri Univ.) JOACHIMOGLU.

Franz v. Gröer und **Adolf F. Hecht**, *Zur Kenntnis des Adrenalins. I. Über die Änderung der blutdrucksteigernden Wirkung des Adrenalins nach Behandlung desselben mit bakteriellen Produkten.* Längerer Kontakt mit Diphtherietoxin beeinträchtigt die genannte Wirksamkeit des Adrenalins, während gekochtes Diphtherietoxin und gewöhnliche unbeimpfte Nährbrühe die Wirksamkeit viel weniger oder gar nicht, dagegen Nucleoproteide der Bakterien sie viel stärker beeinflussen. (Biochem. Ztschr. **102**. 1—12. 28/2. 1920. [10/9. 1919.] Wien, Univ.-Kinderklinik. Inst. f. allg. u. exp. Pathol.) SPIEGEL.

Franz von Gröer und **Johann Matula**, *Zur Kenntnis des Adrenalins.* II. *Über die Änderung der gefäßverengenden Wirkung des Adrenalins unter dem Einfluß verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen und nach Behandlung desselben mit verschiedenen bakteriellen Produkten und Eiweißkörpern.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **102**. 1; vorst. Ref.). Der bekannten, auf Beschleunigung der Oxydation beruhenden Wrkg. von Alkali auf das Adrenalin — das Optimum dieser Rk. liegt bei p_H = 7,5—8,5 — geht auch unter anaeroben Bedingungen eine Steigerung der Wirksamkeit voraus. Durch Kontakt mit Nucleoproteinen aus Bakterien verliert Adrenalin außer der blutdrucksteigernden (l. c.) gleichfalls die gefäßverengende Wrkg., und zwar in weitgehendem Maße unabhängig von der Rk. des Mediums, auch bei Ausschluß von O_2; auch hierbei geht der Wirksamkeitsabnahme eine Steigerung voraus. Diese Nucleoproteide, aber auch andere Eiweißstoffe, beschleunigen bei Ggw. von O_2 die Oxydation des Adrenalins, gleichfalls unabhängig von der Rk. des Mediums; ihre verschiedenen Wrkgg. werden durch Kochen vermindert. Andererseits vermögen viele genuine Eiweißkörper — auch das Tuberkulin — die Wirksamkeit des Adrenalins auch nach längerem Kontakte, sowohl an Luft wie in H_2, zu erhöhen und zugleich deutliche Schutzwrkg. gegen die Zerstörung durch Hydroxylionen auszuüben. (Biochem. Ztschr. **102**. 13—38. 28/2. 1920. [16/9. 1919.] Wien, Kinderklinik u. Lab. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.) SPIEGEL.

Karl Ullmann, *Acetum veratri gegen Pediculosis capitis.* Statt des Acetum sabadillae wurde Acetum verartri [durch Marceration von Rhizoma veratri albi (weiße Nießwurzel) mit Essig] angewandt. Zum Abtöten des Ungeziefers genügt ein einmaliges Durchfeuchten der Haare mit nachfolgendem Verband, einem Tuch, das bis zum Morgen getragen wird. Die Behandlung war erfolgreich. Das Präparat soll stets nur klar und nicht durch längeres Stehen zersetzt oder getrübt angewendet werden. (Wien. med. Wchschr. **70**. 167—68. 10/1.) JOACHIMOGLU.

Paul Goldberger, *Unsere Erfahrungen mit Choleval.* Günstige therapeutische Resultate. (Wien. med. Wchschr. **70**. 253—54. 31/1.) JOACHIMOGLU.

C. A. Mills, *Cocainvergiftung beim Kaninchen.* Bei subcutaner Injektion von Cocainhydrochlorid an Kaninchen in Dosen von 10—18 mg pro Kilogramm Körpergewicht konnte eine cumulative Wrkg. des Giftes nicht nachgewiesen werden. Nur wenn die Intervalle zwischen den einzelnen Injektionen weniger als eine

Stunde betrugen, waren Vergiftungssymptome nachweisbar. Das Gift wird demnach schnell zerstört oder ausgeschieden. Bei Applikation von *Adrenalinlsg.* 1 : 1000 in den Konjunktivalsack wird eine Mydriasis beobachtet, die 1—$1^1/_2$ Stdn. dauert. Bei einem Kaninchen, das 10 mg Cocain pro Kilogramm Körpergewicht bekommen hatte, dauerte die Mydriasis 13 Stdn. Bei wiederholter Injektion von 35 mg Cocain pro Kilogramm Körpergewicht war die verstärkte Adrenalinwrkg. für das Auge noch 25 Stdn. nachher nachweisbar. Die sympathischen Nervenendigungen in der Iris werden durch Cocain empfindlicher gemacht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 355—58. Dez. [6/10.] 1919. Univ. of Chicago and Univ of Cincinnati.) Joachimoglu.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Harold Ward Dudley, *Einige Beobachtungen über die wirksamen Bestandteile der Hypophyse.* Es wird eine Methode beschrieben, um aus dem Hinterlappen der Hypophyse die wirksamen Bestandteile in krystallinischer Form zu gewinnen. Die getrocknete und gepulverte Drüse wird mit Wasser bei saurer Rk. behandelt, die Lsg. mit kolloidalem Ferrihydroxyd gefällt und das Filtrat mit Butylalkohol extrahiert. Dieser Extrakt hinterläßt ein krystallinisches Prod., das alle die den Uterus erregenden Substanzen enthält; zusammen mit einem Stoff, der den Blutdruck beeinflußt. Die den Uterus erregenden Substanzen und das Histamin sind nicht identisch, wie Abel u. Kubota behauptet haben. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 243; C. **1919**. III. 763.) Die den Uterus beeinflussende Hypophysensubstanz ist durch Butylalkohol aus wss. Lsg. bei saurer Rk. zu extrahieren. Sie wird durch NaOH oder Trypsin zerstört und ist unl. in h. Chlf. Histamin dagegen ist aus wss. Lsg. durch Butylalkohol nur sehr langsam zu extrahieren. NaOH und Trypsin beeinflussen das Histamin nicht. Hystamin ist l. in h. Chlf. Die wirksame Hypophysensubstanz und das Histamin verhalten sich nur insofern ähnlich, als sie durch Butylalkohol bei alkal. Rk. leicht zu extrahieren sind. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 295—312. Dez. [14/2.] 1919. London, Med. Research.) Joachimoglu.

H. v. Euler und **E. Borgenstam**, *Zur Kenntnis der Katalasewirkung der Erythrocyten.* Die früher bei Hefezellen unter Einfluß von Protoplasmagiften beobachtete Aktivierung (vgl. Euler u. Laurin, Ztschr. f. physiol. Ch. **106**. 312; C. **1919**. III. 722) fand sich auch bei roten Blutkörpern des Pferdes durch solche Gifte nur ein wenig, dagegen durch Erwärmen auf ca. 57° um rund 170%. Danach ist die Wrkg. der Katalase in den Erythrocyten stark abhängig vom Zustande des Enzyms, und gestattet die Spaltung von H_2O_2 nicht ohne weiteres Schlüsse auf den Katalasegehalt. (Biochem. Ztschr. **102**. 124—30. 28/2. 1920. [11/11. 1919.] Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) Spiegel.

W. J. R. Heinekamp, *Die Wirkung des Adrenalins auf das Herz.* II. *Die Beeinflussung der Adrenalinwirkung durch Morphin.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 17; C. **1920**. I. 20) hat Vf. an Hunden die Wrkg. des Adrenalins vor und nach der Applikation von Morphin untersucht. Adrenalin hat eine direkte zentrale Wrkg. und wirkt in dieser Beziehung in gleichem Sinne wie Morphin. Morphin macht das Vaguszentrum empfindlich. Die verstärkte Adrenalinwrkg. nach Morphinapplikation ist auf die Sensibilisierung des Vaguszentrums und auf den Synergismus zwischen Adrenalin und Morphin zurückzuführen. Die Blutdrucksteigerung spielt eine geringe Rolle bei der Hemmung der Herzaktion. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 327—41. Dez. [27/9.] 1919. Chicago, Univ. of Illinois.) Joachimoglu.

Schluß der Redaktion: den 26. April 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 21. (Wiss. Teil.) 26. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Albert Greville White und **Tudor Williams Price**, *Die Entzündung von Äther-Alkohol-Luft- und Aceton-Luft-Gemischen durch Berührung mit erhitzten Oberflächen.* Die Arbeit ist angeregt durch die zahlreichen Feuersbrünste in Lösungsmittel-Wiedergewinnungsanlagen in Corditfabriken. Die einzelnen Ergebnisse der umfangreichen Arbeit sind in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Das allgemeine Ergebnis ist folgendes: Die von Mc David (Journ. Chem. Soc. London **111**. 1003; C. **1918**. II. 167) beschriebene Seifenblasenmethode gab für die Entflammungstemp. von Ä -Luft-Gemischen Werte von 859—1068°. Die Methode scheint demnach nicht zuverlässig zu sein (vgl. Journ. Chem. Soc. London **115**. 1248; C. **1920**. II. 578). Die benutzte Methode (Erhitzen im einseitig geschlossenen, vorher evakuierten Rohr) gibt anscheinend die niedrigste Temp. an, bei der die Rk. in einem entflammbaren Gasgemisch sich von selbst unterhält, die sogenannte untere Entflammungstemperatur. Diese Temp., die vom Gesichtspunkte der Sicherheit aus die wichtige zu sein scheint, beträgt für Ä.-Luft-Gemische in Glas 187° u. schwankt für die verschiedenen Ä.-A.-Luft-Gemische zwischen 187 und 500°. Für Aceton-Luft-Gemische war sie etwa 500°. Die Ggw. von erheblichen Metallmengen in den Gefäßen erniedrigte die untere Entflammungstemperatur. Abnahme des Druckes scheint die untere Entflammungstemperatur eines Gemisches zu erniedrigen, aber die Ggw. kleiner Mengen von Glycerintrinitrat oder von Diäthylperoryd hat geringen Einfluß auf die untere Entflammungstemperater von Ä.-Luft-Gemischen. Durch die Ggw. von Äthylhydroperoxyd wird die untere Entflammungstemperatur solcher Gemische erniedrigt. Geringe Bewegungsgeschwindigkeit scheint die untere Entflammungstemperatur von Ä.-Luft Gemischen zu erhöhen. Wenn ein evakuiertes Gefäß schnell mit einem Vorratsraum voll Ä.-Luft- oder CS_2-Luft-Gemisch in Verb. gesetzt wird, kann unter besonderen Bedingungen das Gas bei gewöhnlicher Temp. entflammt werden. Diese Erscheinung wird als Stoßentflammung (shock ignition) bezeichnet. Die Grenzen für die Fortpflanzung der Flamme wurden unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Die äußersten Grenzen waren für Ä.-Luft: 1,73 und 23,30%; für A.-Luft: 4,16 und 18,95% und für Aceton-Luft: 2,88 und 12,40%. Die obere Grenze für A.-Luft wurde bei 60° bestimmt. Die Ergebnisse im 15 cm-Eisenrohr weichen oft merklich von denen im 5 cm-Glasrohr ab. Die Regel von Le Chatelier wurde für Ä.-A.-Luft Gemische bestätigt gefunden, ausgenommen für die obere Grenze bei horizontaler und aufwärts gerichteter Fortpflanzung. Die einzige beträchtliche Abweichung von der Regel für Ä.-Aceton-Luft-Gemische wurde für die obere Grenze bei aufwärts gerichteter Fortpflanzung beobachtet. Zunahme der Temp. erhöht die obere Grenze für die Fortpflanzung in Ä.-Luft beträchtlich; Verminderung des Druckes nähert die Grenzen. Anwachsen der Geschwindigkeit des Gasgemisches erweitert die Grenzen wesentlich. Die Ggw. von Diäthylperoxyd beeinflußt die untere Grenze der Fortpflanzung in Ä.-Luft kaum, aber durch größere Mengen wird die obere Grenze erhöht. Ä.-A.-Luft-Gemische lassen sich durch Funken zwischen Stahl und Stahl, Schmirgel u. Stahl oder Feuerstein und Stahl nicht entzünden, dagegen tritt durch Funken zwischen Stahl und Cereisen leicht Entflammung ein. Manche Eigenschaften der Ä.-Luft-Gemische lassen sich anscheinend durch B. einer kühlen Flamme erklären. Die als Stoßentflammung bezeichnete Erscheinung wird näher untersucht. (Journ. Chem.

Soc. London **115**. 1462—1505. Dezember. [22/9.] 1919. Ardeer Factory, Stevenston. The Research Lab.) Posner.

William Payman, *Die Fortpflanzung der Flamme in zusammengesetzten Gasgemischen. I. Grenzmischungen und die gleichförmige Bewegung der Flamme in solchen Mischungen.* Wenn eine Flamme durch eine Mischung eines brennbaren Gases mit Luft oder O_2 fortschreiten soll, muß die in einer bestimmten Schicht durch die Verbrennung erzeugte Wärme ausreichen, um in der anstoßenden Schicht das unverbrannte Gas auf seine Entflammungstemperatur zu erhitzen. Als „Grenzmischung" wird diejenige Mischung bezeichnet, in der sich die Flamme gerade noch fortpflanzen kann, in der also die erzeugte Wärme gerade noch zur weiteren Entflammung ausreicht. Wenn Grenzmischungen von zwei oder mehr brennbaren Gasen miteinander gemischt werden, muß das Wärmegleichgewicht unverändert erhalten bleiben, vorausgesetzt, daß alle Grenzmischungen von der gleichen Art sind, also entweder untere oder obere Grenzmischungen darstellen. Alle Gemische von „Grenzmischungen" sind also wieder Grenzmischungen oder umgekehrt, eine Grenzmischung irgend eines zusammengesetzten brennbaren Gases besteht aus einer Anzahl von Grenzmischungen der einzelnen darin enthaltenen Gase. Diese Annahme führt zu der Formel von Le Chatelier (vgl. Journ. Chem. Soc. London **115**. 27; C. **1919**. III. 185). Die vorliegende Arbeit behandelt die Entflammbarkeitsgrenzen von CH_4 in Mischungen von O_2 und N_2. Es ergibt sich, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in allen oberen oder unteren Grenzmischungen von CH_4 mit O_2 u. N_2 innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist. Eine Best. der Flammengeschwindigkeit in Grenzmischungen von Luft mit verschiedenen Paraffin-KW-stoffen bestätigt, daß sich die „Grenzgeschwindigkeit" einem konstanten Wert nähert. Eine äquimolekulare Mischung von CH_4 und Pentan hat die gleiche prozentuale Zus. und den gleichen calorischen Wert wie Propan, zeigt aber andere Entflammbarkeitsgrenzen; die Entflammbarkeit scheint also auch noch von anderen Faktoren abzuhängen. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1436—45. Dezember. [4/9.] 1919. Cumberland, Eskmeals.) Posner.

William Payman, *Die Fortpflanzung der Flamme in zusammengesetzten Gasgemischen. II. Die gleichförmige Bewegung der Flamme in Gemischen von Luft mit den Paraffinkohlenwasserstoffen.* Wie im vorhergehenden Ref. gezeigt worden ist, nähert sich unter bestimmten Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenfortpflanzung für alle Grenzmischungen von Paraffin-KW-stoffen einem konstanten Wert. Es fragt sich nun, ob das, was für die „Grenzgeschwindigkeiten" gilt, auch für alle anderen Geschwindigkeiten zutrifft, ob also alle Kombinationen von Mischungen konstanter Flammengeschwindigkeit, wieder dieselbe Fortpflanzungsgeschwindigkeit zeigen. Wäre dies der Fall, so könnte man die Geschwindigkeit der Flammenfortpflanzung in zusammengesetzten Gasgemischen aus den bekannten Werten für die einzelnen Gase berechnen. Natürlich müssen die zur Berechnung benutzten Gemische alle von gleicher Natur sein, d. h. sie müssen entweder alle einen Überschuß an brennbarem Gas oder alle einen Überschuß an O_2 enthalten. Zunächst wurde festgestellt, daß die maximalen Geschwindigkeiten für alle Paraffine mit Ausnahme des CH_4 annähernd gleich sind. Es wurden dann verschiedene Gas-Luftgemische gleicher Flammengeschwindigkeit, aber aus verschiedenen KW-stoffen miteinander in verschiedenen Verhältnissen vermischt u. festgestellt, daß die Flammengeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Wahrscheinlich läßt sich diese Verallgemeinerung über Gas-Luftmischungen hinaus auch auf sauerstoffreichere Gemische ausdehnen. Schließlich wird eine Formel angegeben, nach der man annähernd die Maximalgeschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung eines Gas-Luftgemisches aus den bekannten Werten für die einfachen Konstituenten berechnen kann. Die Maximalgeschwindigkeit läßt

sich auch graphisch finden. Wenn auf einem Geschwindigkeitsprozentgehaltdiagramm die einzeln bestimmten Maxima für zwei beliebige Gase durch eine gerade Linie verbunden werden, liegen alle Maxima für Gemische dieser beiden Gase annähernd auf dieser Linie. Die Zus. der „Maximalgeschwindigkeits"-Mischung wird nach der Methode von Payman u. Wheeler (Journ. Chem. Soc. London **115**. 36; C. **1919**. III. 185) berechnet, und die Geschwindigkeit dann aus dem Diagramm abgelesen. (Journ. Chem. Soc. London **115** 1446—53. Dez. [10/10.] 1919. Eskmeals, Cumberland.) Posner.

William Payman, *Die Fortpflanzung der Flamme in zusammengesetzten Gasgemischen. III. Die gleichförmige Bewegung der Flamme in Mischungen von Luf tmit Gemischen von Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd und mit technischen brennbaren Gasen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung wird zunächst für Mischungen der reinen Gase mit Luft bestimmt u. in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Dann werden in gleicher Weise Mischungen eines Leuchtgases u. eines Generatorwassergases, $CO + H_2 + N_2$, untersucht. Letzteres enthielt nur 37% brennbares Gas. Die Flammengeschwindigkeit für Mischungen von Luft mit einem so stickstoffreichen Gase kann unter der Annahme berechnet werden, daß der kühlende und verzögernde Effekt von Stickstoff und Luft gleich ist. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1454—62. Dezember [10/10.] 1919. Eskmeals, Cumberland.) D. Posner.

J. D. Morgan, *Flammengeschwindigkeit in brennbaren Gasen.* Die Hypothese des Vfs. (Engineering **108**. 535; C. **1920**. I. 193) soll nicht auf geschlossene Röhren beschränkt sein, wie Mason (Engineering **108**. 797; C. **1920**. I. 602) annimmt, dessen weitere Ausführungen Vf. ebenfalls ablehnt. (Engineering **108**. 822. 19/12. [15/12.] 1919. 13, Templestreet. Birmingham.) Rühle.

see errata v. 91 p. 1129

B. Anorganische Chemie.

Také Soné, *Über die magnetischen Susceptibilitäten von Wasserstoff und einigen anderen Gasen.* Zur Prüfung der Konsequenzen bzgl. der magnetischen Susceptibilität, zu denen das Bohrsche Atommodell in seiner ursprünglichen Form und nach einigen daran angebrachten Modifikationen führt, hat Vf. die Susceptibilitäten einiger Gase experimentell neu bestimmt. Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Best. der magnetischen Susceptibilität von Gasen liegt in Verunreinigungen, die selbst in kleiner Menge das Resultat stark beeinflussen können. Es wurde daher besondere Sorgfalt auf Reinigung der Gase und speziell auf Entfernung von Luft aus den Erzeugungs- und Reinigungsgefäßen der Gase verwandt. Dazu diente in erster Linie ein App., mit Hilfe dessen die Gase unter hohem Druck in Glasröhren ohne Undichtigkeiten eingeschlossen werden konnten. Gemessen wurde in der Weise, daß ein zylindrischer Stab aus dem Material, das gemessen werden sollte, d. h. bei den Gasen eine zylindrische Glasröhre mit dem Gase, vertikal zwischen die horizontalen Polflächen eines Elektromagneten an dem Arme einer magnetischen Wage aufgehängt wurde. Bei Erregung des Feldes des Elektromagneten tritt eine Senkung des Wagebalkens ein, die mit Spiegel und Skala beobachtet wird. Das umgebende Medium war im allgemeinen Luft, und nur im Falle der Luft selbst dest. W. Als Grundwert wurde die Susceptibilität des dest. W. als bekannt zu $-0{,}720 \cdot 10^{-6}$ angenommen. Nur der obere Teil des zylindrischen Rohres war mit dem Gase gefüllt, während der untere evakuiert war. Vf. beschreibt im einzelnen die Teile seiner Apparatur, nämlich die magnetische Wage, den Kompressor und die zugehörige Meßröhre, den Elektromagneten, die Best der M. des Gases, die Füllmethode und den Gang eines einzelnen Vers. *Luft.* Die vorliegenden Messungen der Susceptibilität zeigen große Abweichungen untereinander, und auch das Verhältnis der Susceptibilitäten von Luft und O_2 ist nicht immer gleich gefunden

worden. Die benutzte Luft wurde mit KOH, $CaCl_2$, P_2O_5 und Baumwolle von CO_2, Feuchtigkeit und Staub gereinigt. Sie wurde vor der Messung auf 30 Atmosphären komprimiert. Die spezifische Susceptibilität χ bei 20° ergibt sich zu $23,8 \cdot 10^{-6}$, die Volumsusceptibilität $\varkappa$ bei 0° und 760 mm Druck zu $0,0308 \cdot 10^{-6}$. *Sauerstoff.* Auch hier betragen die Abweichungen der verschiedenen vorliegenden Beobachtungen, trotzdem sie mit zu den besten gehören, mehr als 10%. Der O_2 wurde vom Vf. durch Elektrolyse aus einer KOH-Lsg. dargestellt. Das Gas wurde durch konz. H_2SO_4, KOH u. P_2O_5 gereinigt. Mit der Luft wurde das Gas magnetisch bei gewöhnlichem Druck u. gewöhnlicher Temp. verglichen. Hier ist $\chi = 104 \cdot 10^{-6}$, $\varkappa = 0,148 \cdot 10^{-6}$. Wenn der Magnetismus der Luft nur dem in ihr enthaltenen O_2 zuzuschreiben wäre, so sollte das Verhältnis der spezifischen Susceptibilitäten von Luft und O_2 identisch mit dem Verhältnis der M. des O_2 in der Luft zur Gesamtmasse der Luft sein. Jedoch bleibt eine Differenz von 1% zwischen diesen beiden Verhältnissen bestehen, die außerhalb der Versuchsfehler liegt. *CO_2.* Die CO_2 wurde aus verd. HCl u. $CaCO_3$ gewonnen und mit W., konz. H_2SO_4 u. $CaCl_2$ gereinigt. $\chi = -0,42 \cdot 10^{-6}$, $\varkappa = -0,00083 \cdot 10^{-6}$. Die spezifischen Susceptibilitäten von CO_2 im festen und gasförmigen Zustand sind fast identisch. Beide sind diamagnetisch im Gegensatz zu früheren Beobachtungen. Der am gasförmigen CO_2 früher beobachtete Paramagnetismus rührt wahrscheinlich von Verunreinigungen mit Luftspuren her. Bei einem Teile dieser Verss. wurde nicht mit Beobachtung der Ablenkung der magnetischen Wage, sondern nach einer Nullmethode gemessen. Diese ist allerdings umständlicher, als die Ablenkungsmethode, und da beide hier die gleichen Resultate gaben, so wurde im übrigen ausschließlich die Ablenkungsmethode benutzt.

Der *N_2* wurde auf drei verschiedene Arten dargestellt. Die beiden ersten Methoden waren chemische; die letzte benutzte atmosphärischen N_2. Bei der ersten Methode wurde der N_2 aus NH_4Cl u. KNO_2 erzeugt und durch Ferrosulfat, rotglühendes Cu-Drahtnetz, konz. H_2SO_4, Natronkalk, $CaCl_2$, P_2O_5 gereinigt. Der so erhaltene N_2 ist frei von Stickoxyd, das sonst nur schwer zu entfernen ist. Bei der zweiten Methode, die Vf. als viel unvollkommener ansieht, wurde NH_4NO_3 u. Glycerin bei 160° mit H_2SO_4 versetzt. Nach dieser zweiten Methode erwies sich der N_2 als um 8% mehr diamagnetisch, als nach der ersten, ein Unterschied, dem Vf. nicht weiter nachging. Bei der dritten, physikalischen Methode wurde atmosphärischer N_2 durch KOH-Lsg., $CaCl_2$, konz. NH_3 und rotglühendes Cu-Drahtnetz geleitet. Die Reinigungslsgg. waren die gleichen wie bei der ersten u. auch bei der zweiten Methode. Der Unterschied, der zwischen atmosphärischem und chemischem N_2 gefunden wird, ist auf die Susceptibilität des A zu schreiben, die Vf. berechnet. Er findet für N_2 (chemisch rein): $\chi = -0,26 \cdot 10^{-6}$, $\varkappa = -0,00033 \cdot 10^{-6}$ N_2 (atmosphärisch): $\chi = -0,36 \cdot 10^{-6}$, $\varkappa = 0,00045 \cdot 10^{-6}$, A: $\chi = -5,8 \cdot 10^{-6}$, $\varkappa = 0,010 \cdot 10^{-6}$. Die Volumsusceptibilitäten von N_2 u. A in der Luft sind nicht, wie man bisher angenommen hat, zu vernachlässigen, sondern sie machen insgesamt etwa 1% der Susceptibilität der Luft aus. *H_2.* Trotz vieler vorliegender Verss. steht noch nicht einmal das Vorzeichen der Susceptibilität hier fest. Die Schwierigkeiten liegen einmal in derjenigen, O_2-freien H_2 darzustellen, u. zweitens in der Best. der auf das Gas ausgeübten magnetischen Kraft infolge seiner geringen Volumsusceptibilität und seiner geringen D. Beide Schwierigkeiten meint Vf. überwunden zu haben, so daß seine Angaben für die Susceptibilität verläßlich erscheinen. Der H_2 wurde elektrolytisch erzeugt. Vf. beschreibt eingehend den Reinigungsgang des H_2, sowie die Füllung des Versuchsrohres mit dem Gase. Für das freie Gas wurden nicht weniger als 30 unabhängige Beobachtungen gemacht. $\chi = -198 \cdot 10^{-6}$, $\varkappa = -0,000178 \cdot 10^{-6}$. Zur Reinigung von O_2 war der H_2 über Pd-Asbest unter 250° geleitet worden. Infolge der vergleichsweise hohen

Susceptibilität des O_2 war es nötig, sich von dem möglichen Höchstgehalt des H_2 an O_2 experimentell Rechenschaft zu geben, während nach einer Überschlagsrechnung ein Einfluß des N_2 nicht in Betracht kommt. Der H_2 wurde in einem Eudiometer analysiert und ergab weniger als 1/1500 Volumprozent O_2. Dementsprechend ist der O_2 mit 0,56% an der Susceptibilität des H_2 beteiligt. Die Möglichkeit, die Susceptibilität der Luft aus denjenigen ihrer Komponenten zu berechnen, zeigt, daß sich die Susceptibilitäten additiv verhalten. Vf. zeigt, daß seine Resultate mit der Theorie des Magnetismus von Honda u. Okubo (Physical Review **1919**. 6) verträglich sind. Es muß dabei in den Bohrschen Modellen der H- u. He-Atome angenommen werden, daß eine bestimmte Rotation um eine Achse senkrecht zu der Linie stattfindet, die zwei positive Kerne miteinander verbindet, eine Rotation, deren Geschwindigkeit sehr klein gegen diejenige der rotierenden Elektronen ist. Man erhält dann den beobachteten Diamagnetismus sämtlicher ein- u. zweiatomiger Gase, auch in der richtigen Größenordnung. Eine besondere Erörterung erfordert in dieser Beziehung nur der O_2. (Philos. Magazine [6] **39**. 305—52. März.) Byk.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Natriumtetrathionat. Hydroxylamin* und *Natriumtetrathionat* wirken in *saurer* und in *alkal.* Lsg. verschieden aufeinander ein. In *saurer* Lsg. (3/4 Stdn. auf dem Wasserbade; Gelbfärbung unter Ausscheidung von elementarem S und Entweichen vom SO_2) oxydiert das salzsaure Hydroxylamin den in der Tetrathionsäure enthaltenen Sulfitrest zu H_2SO_4, wobei es selbst zu NH_3 reduziert wird:

$$H_2S_4O_6 + NH_2OH + H_2O = 2H_2SO_4 + 2S + NH_3.$$

Beim tropfenweisen Versetzen von Natriumtetrathionat und $NH_2OH \cdot HCl$ in wss. Lsg. mit 30%ig. NaOH setzt unter starker Selbsterwärmung und vorübergehender intensiver Gelbfärbung und ebensolcher Ausscheidung stürmische Gasentw. (NO) ein. Überschüssige NaOH löst dieses Zwischenprod. zu einer tiefroten Fl. auf, wobei sich stürmisch N_2O entwickelt. Nach stundenlangem Stehen oder beim kurzen Aufkochen entfärbt sich die Fl., die neben sehr viel Natriumthiosulfat noch NH_3 und wenig Alkalisulfit und -sulfid enthält. Nach Zerstörung des Thiosulfats mit Silbersulfat wurde salpetrige Säure, bezw. Salpetersäure mit Diphenylaminschwefelsäure nachgewiesen. In *alkal.* Lsg. oxydiert also das im Tetrathionsäuremolekül vorhandene, locker gebundene Sauerstoffatom (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 510; C. **1906**. I. 893) das Hydroxylamin bis zu salpetriger, bezw. Salpetersäure nach der Gleichung:

$$Na_2S_4O_6 + 2NH_2OH + 3NaOH = 2Na_2S_2O_3 + NaNO_2 + 3H_2O + NH_3.$$

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 444—46. 13/3. 1920. [13/12. 1919.] Weißenburg in Bayern.) Wege.

J. Joly und **J. H. J. Poole**, *Ein Versuch zu bestimmen, ob gewöhnliches Blei in seine Isotopen durch Zentrifugieren im flüssigen Zustand zerlegt werden kann.* Die Zentrifuge ergab 9000 Umdrehungen per Sekunde. Die D. des Pb aus den äußeren und inneren Teilen der Zentrifuge war nach vollzogener Operation merklich die gleiche. Vf. berechneten, daß man nur auf 0,005% D.-Unterschied rechnen könnte, der zu klein ist, um mit der angewandten Methode nachgewiesen zu werden. (Philos. Magazine [6] **39**. 372—75. März, Iveagh Lab. Trinity College Dublin.) Byk.

J. Joly und **J. H. J. Poole**, *Über den Einfluß des Zentrifugierens auf gewisse Legierungen im flüssigen Zustand.* Zur Kontrolle der in einer früheren Arbeit (vgl. Philos. Magazine [6] **39**. 372, vorst. Ref.) geschilderten Verss. wurden mit dem gleichen App. verschiedene Legierungen zentrifugiert. Dabei trat eine deutliche Trennung durch Zentrifugieren bei den Legierungen aus PbSn, sowie aus PbSn-Bi ein. Bei Pb-Ag-Legierungen konnte keine deutliche Trennung erzielt werden, was bedauerlich ist, da eine solche Trennung von technischem Interesse sein

würde. Auch die Legierung von der stöchiometrischen Zus. PbSn läßt sich durch die Zentrifuge trennen, d. h. es läßt sich Ungleichheit der Zus. erzielen. (Philos. Magazine [6] **39**. 376. März, Iveagh Lab. Trinity Colleg Dublin.) Byk.

G. A. **Hemsalech**, *Über die Erregung der Spektra von Kohlenstoff, Titan und Vanadin durch Thermoelektronenströme. Mit besonderer Berücksichtigung der Ursache der Lichtemission in den leuchtenden Dämpfen des Kohlenrohrwiderstandsofens.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **36**. 281; C. **1919**. I. 806.) In einem röhrenförmigen C-Ofen findet in unmittelbarer Nähe der Wandung ein Leuchten infolge von Ionisationsströmen statt, die man schlecht beobachten kann. Denkt man sich einen solchen Ofen aufgeschnitten und in eine Ebene ausgebreitet, so erhält man eine Platte aus Kohle, die gegen Wärmeverluste durch eine Schicht von Carborundum geschützt ist, und bei welcher die Ercheinungen, soweit sie nicht etwa durch die Änderung der Form des Leiters beeinflußt werden, sich weit bequemer beobachten lassen müssen. Verss. dieser Art bestätigten das Resultat früherer Unterss. des Vfs., daß zwei verschiedene Arten von Lichtemission hierbei auftreten, von denen die eine infolge ihrer Beeinflußbarkeit durch ein magnetisches Feld zweifellos elektrischen Ursprungs ist. Der dabei auftretende elektrische Strom, den Vf. Thermoelektronenstrom nennt, ist wahrscheinlich ein solcher von Teilchen sehr kleiner Masse. Die Verss. wurden mit ziemlich kleinen Graphitplatten ausgeführt, die sich durch relativ schwache Ströme auf die erforderliche Maximaltemp. erwärmen lassen, wobei der Strom einer gewöhnlichen Akkumulatorenbatterie entnommen werden kann. Bei der Interpretation von Leuchteffekten unter der Platte ist auf Luftströmungen infolge von Konvektionsströmungen oberhalb der h. Platte Rücksicht zu nehmen. Um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, muß die Temp. der Platte höher gehalten werden, als die eines Röhrenofens sein würde. Zur Erwärmung auf 270°, eine Temp., die bei der Platte erforderlich wird, sind recht hohe Stromdichten nötig; infolgedessen haben die dünnen Platten nur eine kurze Lebensdauer. Die Temp.-Bestst. wurden mit einem Wannerpyrometer ausgeführt. Die Lichterscheinungen in der Nähe der Graphitplatte wurden in der Weise beobachtet, daß auf einem weißen Kartonblatt ein Bild derselben entworfen wurde. Bei steigender Temp. bilden sich gelbliche Dämpfe an der unteren Fläche der Platte, und ein kontinuierlicher Strom derartiger Dämpfe steigt von der oberen Fläche der Platte aufwärts. Bei 2300—2500° wird die Farbe der unteren Dämpfe graublau, und sie besitzen eine scharfe Begrenzung. Oberhalb der Platte bleibt die Farbe gelblich, nur unmittelbar darüber wird sie rötlich. Die Gründe für die eintretende scharfe Begrenzung werden diskutiert. Trotzdem Sonden leicht die Existenz von Ionisationsströmen anzeigten, zeigten die spektroskopischen Resultate doch, daß die Leuchterscheinungen nicht ausschließlich durch sie bedingt waren. Eine auffällige Erscheinung sowohl in spektroskopischer Beziehung wie auch im unzerlegten Licht trat bei etwa 3000° ein. Unterhalb der Platte erschien nämlich in unmittelbarer Berührung mit ihr ein scharf begrenztes, rosa gefärbtes Band, das Vf. als die rote Franse bezeichnet, trotzdem die Farbe einen deutlich violetten Schatten zeigte. Der Einfluß eines transversalen Magnetfeldes auf die Sichtbarkeit der Franse wurde untersucht, und ihr Ursprung wird erörtert. Sowohl die rote Franse wie die leuchtenden Dämpfe wurden spektroskopisch analysiert. Dabei wurden in den Dämpfen die Linien von Ti, V, C festgestellt, sowie einige Banden von chemisch unbekanntem Ursprung angegeben. In den leuchtenden Dämpfen treten Linien auf von Al, Ca, Mn, K, Sr, Pb, Cr, Fe. Auch die Gründe für die scharfe Begrenzung der roten Franse werden erörtert. Der Thermoelektronenstrom in den ionisierten Dämpfen, die wahrscheinlich aus Carbiden bestehen, ist nur für die Existenz der Spektra von C, Ti und V verantwortlich zu machen. Die einzelnen Beobachtungen zeigen, daß auch hier die Lichterscheinungen auf zwei ganz ver-

schiedene Gründe zurückzuführen sind, von denen einer mit der Plattentemp., der andere mit dem Thermoelektronenstrom zusammenhängt. Die Unterschiede werden diskutiert, die der Fall der Graphitplatte gegenüber dem zylindrischen Ofen darbietet. Aber auch in dem Ofen sind nach den Überlegungen des Vfs. die Bedingungen zur Erzeugung von Thermoelektronenströmen gegeben. Es lassen sich auch Schlüsse auf die Veränderungen ziehen, die das Spektrum infolge der Änderung der elektrischen Bedingungen erleiden muß, wenn man von der Platte zum Zylinder übergeht. Diese Überlegungen werden mit den früheren Beobachtungen an zylindrischen Öfen verglichen. Gewisse Unterschiede in den Beobachtungen des Vfs. von denen anderer Autoren erklären sich durch die Verschiedenheit der elektrischen Bedingungen in beiden Fällen, besonders darin, daß in einem Falle Gleichstrom, im anderen Wechselstrom angewandt wurde. Die rote Franse rührt von einem elektrischen Strom her, der wahrscheinlich ein Bestandteil des Heizungsstromes ist. Sie hängt nicht allein von der Plattentemp. ab, wie ihre Beeinflussung durch magnetische Felder zeigt. Die beiden Arten von Spektren unterscheiden sich merklich durch ihre räumliche Verteilung. Die von der Plattentemp. abhängige thermochemische Erregung hat Linien u. Banden, die nur allmählich bei der Entfernung von der Platte verschwinden. Die zweite Thermoionenemission, die räumlich mit der roten Franse zusammenfällt, ist auf die mittelbare Umgebung der Platte beschränkt. Die allmähliche Entw. des C-Spektrums bei thermoelektrischer Erregung findet in umgekehrter Reihenfolge der chemischen Erregung statt. (Philos. Magazine [6] **39**. 241—85. März 1920. [Juli 1919.] Manchester.) BYK.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

G. F. Herbert Smith, *Semseyit von Dumfriesshire.* Krystallographische und chemische Unters. des in Form winziger Krystalle als drusiges Futter kleiner Höhlungen im Antimonbleierz in der alten Mine bei Glendinning in Eskdale gefundenen Minerals. Die von G. T. PRIOR ausgeführte Analyse stimmt mit der theoretischen Zus. $9PbS \cdot 4Sb_2S_3$ gut überein. Die gefundenen krystallographischen Konstanten $a:b:c = 1,1356:1:1,0218$; $\beta = 105^0\ 46'$ weichen ziemlich erheblich ab von denen durch KRENNER am Semseyit von Felsöbanga bestimmten. (Mineral. Magazine **18**. 354—59. Nov. [5/11.* 1918].) BISTER.

R. H. Solly, *Ein bleigraues faserförmiges Mineral aus dem Binntal, Schweiz.* Das in Form sehr feiner Nadeln mit Seligmannit gemischte oder in größeren Krystallen gitterförmig in den Höhlungen des Dolomits angeordnete Mineral entspricht nach seiner von **G. T. Prior** ausgeführten Analyse der Zus. $3PbS \cdot 2As_2S_3$ des Rathits, während es in seinen krystallographischen Eigenschaften mehr mit dem Dufrenoysit übereinstimmt. (Mineral. Magazine **18**. 360—62. Nov. 1919. [21/5. 1911].) BISTER.

R. H. Solly, *Ein neues, mit Trechmannit isomorphes Mineral aus dem Binntal, Schweiz.* Die krystallographische Ausmessung von in nur 3 Exemplaren im August 1904 im Langenbach-Steinbruch gefundenen kleinen Krystallen, die mangels Materials noch nicht analysiert werden konnten, wird veröffentlicht. Das als α-Trechmannit bezeichnete Mineral unterscheidet sich von dem cochenilleroten Trechmannit durch seine blaugraue Farbe und den schokoladebraunen Strich. (Mineral. Magazine **18**. 363—65. Nov. 1919. [21/3.* 1911].) BISTER.

A. F. Hallimond, *Die Krystallographie des Vogtits, eines schiefwinkligen Metasilicats des Eisens, Calciums, Mangans und Magnesiums aus sauren Stahlofenschlacken.* Die hauptsächlich aus FeO, MnO und SiO_2 bestehenden Schlacken lieferten die Silicate Fayalit und Rhodonit. Ein geringer Gehalt an Ca-Silicat wird dabei in isomorpher fester Lsg. gehalten. Wenn der Kalkgehalt aber 8% übersteigt, so tritt ein neues Silicat auf, das zu keiner der bekannten Mineral-

gruppen zu gehören scheint. Es entsteht in Schlacken von ziemlich niedrigem SiO_2-Gehalt in langen, strahlenförmig angeordneten Blättern oder in den Hohlräumen der von der Mutterlauge befreiten Schlacken in blaß-bernsteingelben, klaren, begrenzten Krystallen, die chemisch, krystallographisch und opt. untersucht werden konnten. Die Zus. nähert sich den Verhältnissen der Metasilicate. Während der FeO Gehalt gegenüber der Zus. der Schlacke in den Krystallen abgenommen hat, haben sich die drei anderen basischen Oxyde leicht vermehrt; die Abweichungen von der theoretischen Zus. eines Metasilicats können von der Beimischung nicht isomorpher Verbb. in fester Lsg. herrühren. $a:b:c = 1{,}093:1:0{,}729$. $\alpha = 99^0\,37'$, $\beta = 99^0\,21'$, $\gamma = 83^0\,53'$. Wahrscheinlich wird sich der Vogtit als das verbreitetste Silicat in den mit Kalk versetzten Schlacken des sauren Prozesses erweisen. Ein natürliches V. ist noch nicht beobachtet worden. (Mineral. Magazine **18**. 368—72. Nov. 1919. [18/3.* 1919].) BISTER.

D. Organische Chemie.

Edgar T. Wherry, *Die Krystallographie der Melezitose.* (Vgl. HUDSON und SHERWOOD, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 116; C. **1920**. II. 706.) Rhombische Krystalle, Platten oder Stäbe. Die Refraktionsindices für Na-Licht $\alpha = 1{,}540$, $\beta = 1{,}548$ und $\gamma = 1{,}550$. In parallel polarisiertem Licht ist die Doppelbrechung der Platten schwach, die Farben sind leuchtende Graus der ersten Ordnung. Der Axialwinkel $2E_D$ ist größer als 85°, und der Charakter ist negativ. Die Orientierung ist $X = a$, $Y = b$ u. $Z = c$. Saccharose kann durch die größere Doppelbrechung ($\alpha = 1{,}45$ und $\gamma = 1{,}57$) erkannt werden, sowie durch das Aufbrechen in unregelmäßige Fragmente mit schräger Auslöschung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 125—28. Januar 1920. [16/9. 1919.] Washington, U. S. Dept. of Agriculture.) STEINHORST.

M. J. Smit, *Über einige Nitroderivate des Dimethylanilins.* Auf Veranlassung von VAN ROMBURGH untersuchte Vf. das Verhalten der Amine u. Verbb., die eine Aminogruppe enthalten, gegenüber den Trinitroderivaten des Dimethylanilins, insbesondere gegenüber den 1,3,4,6-Isomeren (vgl. ROMBURGH, WENSINK, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **23**. 966). Bei der Nitrierung von 1,3,4-Dinitrodimethylanilin bildet sich vorwiegend das 1,3,4,6-Derivat, während die isomere 1,2,3,4-Verb. nur in geringen Mengen erhalten wird. Eine Erhöhung der Ausbeute am 1,2,3,4-Isomeren durch Änderung der Reaktionsbedingungen gelang nicht. Bei diesen Verss. kam der Einfluß von HNO_3 auf die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zum Ausdruck. Bei Verwendung von HNO_2-freier HNO_3 ist eine HNO_3 1,37—1,40 notwendig. Auf 1 g Ausgangsprod. verwende man 10—12 ccm HNO_3, zur Beschleunigung setzte man etwas KNO_2 zu. Unter diesen Umständen bilden sich nur die beiden isomeren Trinitroverbb. Enthält die Salpetersäure HNO_2, so können leicht auch Nitrosoderivate entstehen. Unter solchen Umständen wurden z. B. 2 Verbb. vom F. 108—109 u. 201° isoliert. Erstere kann auch erhalten werden durch Einw. von HNO_2 auf 1,3,4-Dinitrodimethylanilin. Letztere enstand bei Einw. von HNO_2 auf 1,3,4,6-Trinitrodimethylanilin. Es lag demnach *1,3,4-Dinitrophenylmethylnitrosamin* und *1,3,4,6-Trinitrophenylmethylnitrosamin* vor.

Bei Einw. von HNO_2 auf die 1,2,3,4-Trinitroverb. wurden ebenfalls gelbe Krystalle erhalten vom F. 96—97°; die Zus. konnte nicht ermittelt werden. — Bei direkter Nitrierung von *m-Nitrodimethylanilin* und von *1,3,6-Dinitrodimethylanilin* bildete sich ebenfalls vorwiegend 1,3,4,6-Trinitrodimethylanilin; daneben entstanden kleine Mengen des Nitrosamins der 1,3,6-Verb. Letzteres konnte auch erhalten werden durch Behandeln von 1,3,6-Dinitrodimethylanilin in verd. H_2SO_4 mit $NaNO_2$. Auch bei der Nitrierung von 1,3,6-Dinitrodimethylanilin ist die Ggw. von HNO_2

von großem Einfluß. Durch Zusatz von Harnstoff kann sie fast zum Stillstand gebracht werden. Führt man die Nitrierung bei höherer Temp. aus, so erhält man ausschließlich das Nitrosamin vom F. 201°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 156—58. 28/6. 1919. Bergen op Zoom.) SCHÖNF.

A. Binz, H. Bauer und **A. Hallstein**, *Zur Kenntnis des Silbersalvarsans.* Da bei der Vereinigung von Salvarsan, $[HCl,H_2N\cdot(OH)C_6H_3\cdot As:]_2$, mit $AgNO_3$ zu „Silbersalvarsan“ (vgl. EHRLICH, KARRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1643; C. **1915**. II. 1069) kein Nd. entsteht, kann dessen Natur und Zus. nicht analytisch ermittelt werden. Eine Oxydation des Salvarsans durch $AgNO_3$, wie sie beim 3,5,3′,5′-Tetrabromarsenophenolnatrium nachgewiesen wird, tritt nicht ein, denn die kolloidchemische Unters. lehrt die Abwesenheit von kolloidem Ag in der tiefbraunen Lsg. Es gelingt nun, Dichlorsalvarsan u. das dem Salvarsan entsprechende Hydrojodid mit 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ zur Rk. zu bringen:

$$[HCl,H_2N\cdot(OH)C_6H_2Cl\cdot As:]_2 + 2\,AgNO_3 = [AgCl,H_2N\cdot(OH)C_6H_2Cl\cdot As:]_2 + 2\,HNO_3$$

bezw. $[HJ,H_2N\cdot(OH)C_6H_3\cdot As:]_2 + 2\,AgNO_3 = [AgJ,H_2N\cdot(OH)C_6H_3\cdot As:]_2 + 2\,HNO_3$.

Dieses AgJ-Salz gibt mit Soda glatt $[H_2N\cdot(OH)C_6H_3\cdot As:]_2,Ag_2O$, mit NaOH $[H_2N\cdot(ONa)C_6H_3\cdot As:]_2,Ag_2O$. Obgleich sich das erste Prod. beim Reinigen zers. und keine genaue analytische Best. gestattet, kann es auf Grund seiner B. als „Silbersalvarsanbase“ angesprochen werden; Silbersalvarsan wäre dann 3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzoldinatrium-monosilberoxyd, bezw. Bis-[diaminodioxyarsenobenzoldinatrium]-monosilberoxyd. Ag ist komplex gebunden; die braune Farbe wird weder durch Säuren, noch durch Reduktionsmittel aufgehellt, verschwindet aber mit KCN. Vf. bestreitet die von KARRER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2319; C. **1920**. I. 419) geäußerte Ansicht, daß die As-Atome mittels ihrer Nebenvalenzen Ag zu binden vermöchten, da es ihm nicht gelingt, Arsenobenzol und Tetrabromarsenophenolnatrium mit Metallsalzen zu vereinigen; nach seiner Ansicht wird Metall von den NH_2-Gruppen oder (vgl. DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 261; C. **1920**. I. 738) vom Gesamtkomplex gebunden.

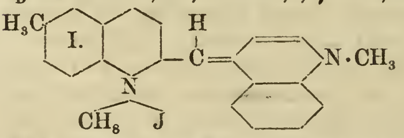
[3-Amino-4-oxyphenyl]-arsinsäure wird durch SANDMEYERs Rk. in *[3-Chlor-4-oxyphenyl]-arsinsäure* übergeführt und diese mit $HNO_3 + H_2SO_4$ bei 0° nitriert; durch Behandeln der *[3-Chlor-4-oxy-5-nitrophenyl]-arsinsäure* in alkal. Lsg. mit $MgCl_2$ und $Na_2S_2O_4$ bei 55° entsteht *3,3′-Diamino-4,4′-dioxy-5,5′-dichlorarsenobenzol* (*Dichlorhydrat, Dichlorsalvarsan*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2As_2,2\,HCl,2\,CH_4O$: grüngelbe Flocken). Gibt in CH_4O + W. mit $AgNO_3$ *Dichlorsalvarsandichlorsilber*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_4Ag_2As_2 = [AgCl,H_2N\cdot(OH)C_6H_2Cl\cdot As:]_2$, gelbe Gallerte, mit $CuCl_2$ das *Kupfersalz des 3,3′-Diamino-4,4′-dioxy-5,5′-dichlorarsenobenzolmonokupferchlorids*, $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2As_2Cu\cdot CuCl_2 = [H_2N\cdot(Ocu)C_6H_2Cl\cdot As:]_2,CuCl_2$, gelbbraune Gallerte mit 4(?)H_2O, zers. sich beim Trocknen in der Wärme. — *4,4′-Dioxy-3,3′-diaminoarsenobenzoldijodsilber*, $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2,2\,AgJ,6\,H_2O$, aus *Dioxydiaminoarsenobenzol* in W., HJ und $AgNO_3$. Orangefarbener kolloider Nd. Gibt an 2-n. Soda alles Jod ab und liefert die *Base des Silbersalvarsans*, $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2,Ag_2O$, schwarzbraune, zersetzliche M. Mit NaOH entsteht das in W. l. *Na-Salz des Silbersalvarsans.* Dieses diffundiert mit brauner Farbe in W., passiert unverändert ein Ultrafilter nach BECHHOLD (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 257; C. **1907**. II. 1374), zeigt kein Tyndallphänomen und keine BROWNsche Bewegung. — *3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzolmonokupferchloridmonochlorhydrat*, $C_{12}H_{13}O_2N_2Cl_3Cu = [H_2N\cdot(OH)C_6H_3\cdot As:]_2,CuCl_2,HCl$, mit $6\,H_2O$, aus Salvarsan in W. mit $CuCl_2$. Gallerte. Zur Analyse wird mit $H_2O_2 + NH_3$ gekocht, wobei die Arsinsäure und ein Amminsalz entstehen; nach Verdampfung von NH_3 wird das Metall in Nitrat übergeführt und As durch NaOCl als Arsensäure abgespalten; Verf. auch für Salvarsan und dessen Verbb. brauchbar. — *Salvarsan* und dessen Base addieren auch direkt frisch gefälltes, zumal kolloidales AgCl zu rotbraunen Lsgg. — *3,3,5′,5′-Tetrabrom-p-arsenophenol* liefert mit $AgNO_3$, in

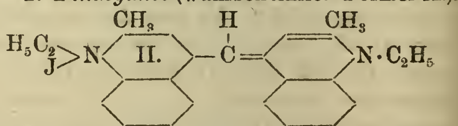
Pyridin + CH_4O, *3.5-Dibrom-4-phenolarsinsäure*, $HO^{(4)}\cdot C_6H_2Br_2^{(3,5)}\cdot As^{(1)}O(OH)_2$ (in Form ihres *Ag-Pyridinsalzes*, $C_{11}H_9O_4NBr_2AgAs$, farbloser Krystalle, F. 157—158°), in wss.-alkal. Lsg. jedoch *Disilber-3,3',5,5'-tetrabrom-p-arsenophenolat*, $C_{12}H_4O_2Br_4Ag_2As_2$ = $[C_6H_2Br_2(OAg)\cdot As:]_2$, das von wss. NaOH unter B. von kolloidem Ag u. 2,6-Dibromphenol zers. wird. — *Arsenobenzol*, aus *Phenylarsinsäure* und H_3PO_2 in W. bei 40—50°. Fast weiß, F. 208°; scheint in wss. Lsg. $AgNO_3$, $AuCl_3$ oder $CuCl_2$ nicht zu addieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 416—28. 13/3. [12/1.] 1920. Chem. Abt. d. GEORG-SPEYER-Hauses, Frankfurt a. M.) ILBERG.

S. C. J. Olivier, *1-Chlorbenzol-2,4-disulfosäure und deren Umwandlung in das symmetrische Isomere.* Erhitzt man 1-Chlorbenzol-2,4-disulfosäure 5 Stdn. mit schwach rauchender H_2SO_4 auf 300°, so verwandelt sie sich in 1-Chlorbenzol-3,5-disulfosäure. — *1-Chlorbenzol 2,4-disulfosaures Kalium*, $ClC_6H_3(KSO_3)_2$. 100 g disulfanilsaures Kalium werden in 1 l W. + 1,8 l konz. HCl bei 0° mit einem Strom salpetriger Säure behandelt; Zers. des Diazoniumsalzes mit Cu usw. Umkrystallisieren aus NaCl-haltigem W., dann Neutralisation mit KOH. Enthält 1 Mol. H_2O. L. in W., ll. in h. W., unl. in A. — *Chlorid*, $Cl^1C_6H_3(SO_2Cl)_2^{2,4}$; Nadeln aus Ä., F. 90,5°; ll. in Bzl. und Chlf.; zll. in CCl_4; wl. in Ä. und CS_2; unl. in W. — Das *Diamid* (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**. 311; C. **1919**. I. 722) zers. sich nicht beim Erhitzen mit Lauge oder verd. Säure. — *Bariumsalz*, $Cl^1C_6H_3(SO_3)_2^{2,4}\cdot Ba + 4H_2O$, Nadeln aus W. — *1-Chlorbenzol 3,5-disulfosäurechlorid*, F. 105—106°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**. 351—55. [März 1919.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

S. C. J. Olivier, *Über die Struktur der nach dem Patent von Meister, Lucius & Brüning hergestellten Chlorbenzoldisulfosäure.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzolsulfosäure mit 100%ig. H_2SO_4 auf 160—180° nach dem D.R.P. 260563 erhält man *1-Chlorbenzol-2,4-disulfosäure.* Diese Struktur wurde durch Überführung des K-Salzes der Säure in das Chlorid vom F. 90,5° bewiesen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**. 356—57. [März 1919.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

Louis E. Wise, Elliot Q. Adams, J. K. Stewart und **Carl H. Lund**, *Synthese von lichtempfindlichen Farben. Pinaverdol und Pinacyanol.* Synthese der unter der Bezeichnung *Pinaverdol* oder *Sensitolgrün* (bei den Vff. Pv I), bezw. *Pinacyanol* oder *Sensitolrot* (bei den Vff. Pc IX) bekannten Farbstoffe. 1. *Pinaverdol* (I.) 14 g p-Toluchinaldinjodmethylat und 25,8 g wasserfreies Chinolinjodmethylat werden mit 400 ccm und 95%ig. A. zum Sieden erhitzt und 77 ccm 0,7-n. KOH (alkoh.) = 3 g KOH zugegeben. 5 Min. kochen, zugeben von 50 ccm A. und rosenrote Lsg. abkühlen lassen. Es fallen ca. 5,5 g (25% der Theorie) blauschwarze, körnige Krystalle aus, welche im Soxhlet mit Ä. und absol. CH_3OH erschöpft, ein ziegelrotes Pulver geben. Methylalkoh. Lsg. konzentrieren und heiß gesättigte Lsg. mit reinem Pinaverdol impfen. Ausbeute ca. 3 g = 13—14% der Theorie. Monokline Nadeln, a : b : c = 1,1014 : 1 : 1,6053, β = 88° 20', meistens prismatisch, durchscheinend für weißes Licht, rotes Licht dringt auch durch dickere Schichten. n_D für λ = 0,625, α = 1,6, γ = 1,8. — 2. *Pinacyanol* (wahrscheinlich Formel II.).

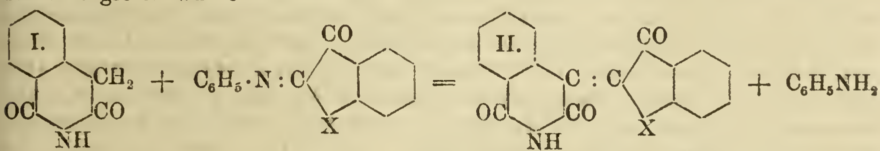




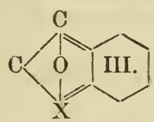
90 g Chinaldinjodäthylat und 85,5 g Chinolinjodäthylat werden mit 3 l 95%ig. A. unter Rückfluß erhitzt, zugeben einer frischen Mischung von 90 ccm 16%ig. wss. NaOH und 60 ccm 40%ig. Formalin. Zugeben von 600 ccm sd. W. und 1/4 Stde. kräftig kochen. Beim Abkühlen fallen glänzende blaugrüne Krystalle aus, auf dem Filter mit eiskalten A., dann mit Ä. auswaschen. Ausbeute 23—27 g; zl. in h. A. zu purpurblauer Lsg., swl. in W. — Ein in analoger Weise aus Chinaldinjodäthylat

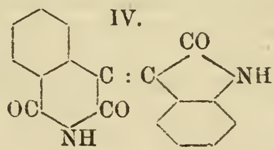
hergestellter *Farbstoff Pc X*, $C_{25}H_{27}N_2J$, bildete aus 70%ig. A. schimmernde grüne Nadeln. — *Chlorverb. des Pinacyanols*, $C_{25}H_{27}N_2Cl$, durch Auflösen von 2,41 g = $^1/_{200}$ Mol. in 25 ccm k. konz. HCl, eingießen der Lsg. in eine Aufschwemmung von 2,2 g frisch gefälltem AgCl in 25 ccm konz. HCl. Einige Minuten schütteln u. mit der 4—5fachen Menge W. verd. Abfiltrieren, Fl. mit KOH alkalisieren, wodurch der neue Farbstoff (Pc XII) als blauer Nd. ausfällt. Mit W. bis zur neutralen Rk. gegen Lackmus zentrifugieren, ausziehen mit 150 ccm 80%ig. A., h. filtrieren. Beim Abkühlen blaugrüne Krystalle, welche Krystallwasser, bezw. A. enthalten. — Die vorbeschriebenen Farbstoffe wurden mit dem KÖNIG, MARTENS und GRÜNBAUMschen Spektrometer in Lsg. in 95%ig. A. untersucht u. die erhaltenen Absorptionsspektren in Kurventabellen aufgezeichnet. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 460—63. 1/5. [24/2.] 1919. Washington, D. C. Farbenlab. des Bureau of Chemistry.) GRIMME.

W. Herzog, *Über die Farbstoffderivate des 1,3-Dioxyisochinolins (o-Homophthalimid).* Nach bisheriger Erfahrung war anzunehmen, daß 1,3-Dioxychinolin mit den Aniliden cyclischer o-Diketone unter Abspaltung von Anilin u. B. indigoider Farbstoffe reagieren würde:



(X = NH, S), bezw. nach CLAASS:

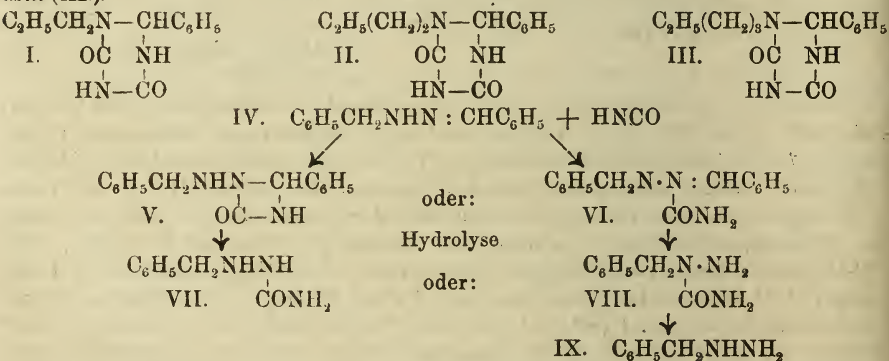




Es konnten auf diesem Wege in Essigsäureanhydrid *1-Oxy-4-isochinolin-2'-indolindigo* (II., bezw. III., X = NH) aus 1,3-Dioxyisochinolin und α Isatinanilid, der isomere *1-Oxy-4 isochinolin-3'-indolindigo* (IV.) aus o-Homophthalimid und β-Isatinanilid und *1-Oxy-4-isochinolin-2'-thionaphthenindigo* (II., bezw. III., X = S) aus 1,3-Dioxychinolin und Thionaphthenchinonanilid erhalten werden. Die Oxydation des 1,3-Dioxyisochinolins zu einem dem Carbindigo isomeren Farbstoffe, dem 1,1'-Dioxy-(bisisochinolin-4,4'-)indigo gelang nicht. — *1-Oxy-4-isochinolin-2'-indolindigo*, $C_{17}H_{10}O_3N_2$, rotviolettes, amorphes Pulver (F. gegen 270°), dessen Dämpfe sublimieren; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Farbe, durch W. daraus in violetten Flocken fällbar; die Farbe dieser Lsg. geht beim Erwärmen unter Sulfurierung nach Olivgrün; rauchende H_2SO_4 löst mit grünstichig-blauer Farbe unter B. einer Sulfosäure; beim Erhitzen der Lsg. tritt Umschlag nach Rotbraun ein; verd., k. Sodalsg. ohne Wrkg.; in der Wärme erfolgt Zers.; verd. Alkalilauge löst unter Zers. mit gelber Farbe. Gelingt es nicht, in alkal. Lsg. mit Hydrosulfit den Farbstoff zu verküpen, so geht dieser in tiefvioletter Eg.-Lsg. beim Erwärmen mit Zn-Staub rasch als farblose Leukoverb. in Lsg., woraus das Indigoid leicht mit violetter Blume vergrünt. Wolle wird in dunkelvioletten Nuancen, Baumwolle hingegen wenig gefärbt. Wl. in den niedriger sd., leichter in den höher sd. organischen Solvenzien. — *1-Oxy-4-isochinolin-3' indolindigo*, $C_{17}H_{10}O_3N_2$. Braune Nadeln aus wenig Nitrobenzol; F. gegen 300°; die Dämpfe sublimieren; die braunstichigrot gefärbte, konz. H_2SO_4-Lsg., woraus der Farbstoff beim Verdünnen mit W. in bräunlichen Flocken fällt, verändert ihre Nuance beim Erwärmen nach Gelbrot; anhydridhaltige H_2SO_4 löst k. mit kirschroter Farbe, die beim Erhitzen gelbstichigrot wird; l. in h. Sodalsg., in k., verd. NaOH; beim Erwärmen der alkal. Lsg. erfolgt Zers.;

die Verb. geht in alkal. Lsg. auf Zusatz von Hydrosulfit mit hellgelber Farbe in Lsg.; diese Lsg. hat jedoch keinen Küpencharakter gleichwie die durch Zinkstaub entfärbte Eg.-Lsg., da ein Vergrünen nicht eintritt. — *1-Oxy-4-isochinolin-2'-thionaphthenindigo*, $C_{17}H_9O_3NS$, gelbstichigrote Nadeln aus sd. Xylol; F. gegen 250° unter Zers.; Lsg. in konz. H_2SO_4 moosgrün, beim Erwärmen gelbbraun; W. fällt daraus in fraisefarbenen Flocken; rauchende H_2SO_4 löst dunkelolivgrün, beim Erwärmen dunkelbraun; k., verd. Sodalsg. und Alkali ohne Einw.; sd. Lauge löst rötlichgelb unter Zers.; mit Alkali und Hydrosulfit gibt der Farbstoff bei 40—50° eine orangegelbe Küpe, aus welcher er mit roter Blume vergrünt; die himbeerfarbige Eg.-Lsg. läßt sich leicht durch Zn-Staub reduzieren. Wolle wird in fraisefarbigen, Baumwolle in schwachrosa Nuancen angefärbt. Die Färbungen sind von geringer Echtheit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 564—67. 17/4. [7/2.] Lab. der Kunstharzfabrik Dr. FRITZ POLLAK, G. m. b. H.) PFLÜCKE.

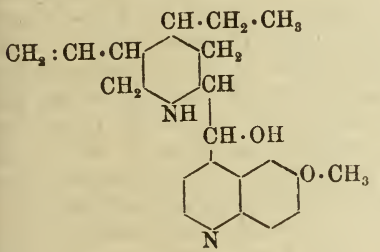
William J. Hale und **Norbert A. Lange**, *Viergliedrige cyclische Harnstoffe. Teil III. Die Kondensation der Isocyansäure mit alkylierten Schiffschen Basen und verwandten Verbindungen.* (Teil II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 379; C. **1919**. III. 336.) Alkylierte SCHIFFsche Basen geben mit *Isocyansäure* Triazine. Verss., Benzylidinphenylhydrazon, Benzylidin-as-diphenylhydrazon und Benzylidinbenzylhydrazon (IV.) mit Isocyansäure zu kondensieren, sind angestellt. Durch Einw. von HNCO auf die letzte Verb. entsteht *1-Benzylidin-2-benzylsemicarbazon* (VI.) (vgl. BAILEY u. MOORE, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 290; C. **1918**. I. 25.) Die Kondensation könnte unter B. der Verb. (V.) verlaufen sein. Bei der Hydrolyse müßten dann weiter die Semicarbazide (VII.), bezw. (VIII.) unter Abspaltung von Benzaldehyd gebildet werden. Das Semicarbazid (VIII.) bildet leicht *Benzylhydrazin* (IX.).



Experimenteller Teil. *1-Propyl-6-phenyl-2,4-diketohexahydrocyanidin*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = I. Aus Benzylidin-n-propylamin (in Eg.) mit 2 Mol. KCNO in kleinen Portionen unter Kühlung. Nach mehreren Tagen Abdestillieren von Benzaldehyd mit Dampf, Kolbenrückstand filtriert u. eingeengt; kleine Nadeln aus A. F. 211°. L. in Eg.; wl. in A., Chlf., Aceton und Essigäther; swl. in Ä., Bzl. und W.; unl. in Lg. — *1-Propyl-6-phenyl-1-acetyl-2,4-diketohexahydrocyanidin*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$ = $C_3H_7 \cdot C_3H_2O_2N_3(COCH_3)C_6H_5$. B. durch Kochen der vorstehenden Verb. mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Aus 80%ig. A. kleine, farblose Prismen. F. 120°. Unl. in W.; wl. in Lg., in den üblichen Lösungsmitteln ll. — *1-Butyl-6-phenyl-2,4-diketohexahydrocyanidin*, $C_{13}H_{17}O_2N_3$ = II. B. analog der Propylverb. Aus A. F. 188°. Ll. in Eg.; l. in A., Chlf., Aceton und Essigäther; swl. in Ä., Bzl. und W.; unl. in Lg. — *1-Amyl-6-phenyl-2,4-diketohexahydrocyanidin*, $C_{14}H_{19}O_2N_3$ = III. Aus A. Krystalle vom F. 202°. Ll. in Eg., Chlf. und Aceton; l. in A. und Essigäther; swl. in Ä., Bzl. u. W.; unl. in Lg. — *Hydrolyse des 1-Benzylidin-2-benzyl-*

semicarbazons, $C_8H_{11}ON_3$ = VI. Die Verb. ist nach den Angaben von BAILEY u. MOORE (loc. cit.) hergestellt. F. (aus Ä.) 155,5—156°. Bei der Hydrolyse mit HCl im Dampfstrom verbleibt im Rückstand neben dem Dihydrochlorid das Hydrochlorid des Benzylhydrazins (IX.), glänzende Blättchen vom F. 110°, unl. in Ä., demnach ist die Hydrolyse gemäß den Gleichungen: VI. —> VIII. —> IX. verlaufen. Durch Kondensation des Hydrochlorids mit einer äquimolekularen Menge KCNO resultiert das *2-Benzylsemicarbazid* (VIII.). Prismen aus Chlf. durch Ausfällen mit Lg. F. 135—136°. Ll. in A., Aceton, Chlf., Essigäther und Eg.; l. in Bzl. u. W., wl. in Ä. u. unl. in Lg. FEHLINGsche Lsg. wird nur in der Wärme reduziert. Durch Erhitzen auf Schmelzpunktstemp. wird *1-Benzylsemicarbazid* (VII.) erhalten. Aus 20%ig. A. farblose Prismen vom F. 155°. Ll. in A., Aceton und Eg.; l. in Chlf., Essigäther und W.; wl. in Bzl. u. Ä.; unl. in Lg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 107—16. Januar 1920. [6/9. 1919.] Midland, Univ.) STEINHORST.

E. Léger, *δ-Cinchonin und seine Isomeren; seine Beziehungen zum Nichin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 797; C. **1920**. I. 531.) Die Trennung des *α*-Cinchonhydrins von der *β*-Verb. gelingt auf Grund der Tatsache, daß das Hydrochlorid der *α*-Verb. in A. von 50 Vol.-% wl., das der *β*-Verb. darin ll. ist. — *α-Cinchonhydrin.* Nadeln aus Ä. Sll. in A. u. Chlf. $[\alpha]_D^{19} = +196,8°$ (0,1526 g und 2HCl in 15 ccm wss. Lsg.); $[\alpha]_D^{19} = +139,8°$ (0,1621 g in 15 ccm absol. A.). Diacetylverb. Fast farblose, schaumige M. Ll. in A. u. Ä., unl. in W. — *β-Cinchonhydrin.* Wasserfreie, prismatische Nadeln aus Ä. Ll. in A. u. Chlf., unl. in W.; 100 ccm sd. Ä. lösen 0,50 g. $[\alpha]_D^{21} = +106°$ (0,1485 g u. 2HCl in 15 ccm wss. Lsg.); $[\alpha]_D^{21} = +72,16°$ (0,1456 g in 15 ccm absol. A.). Hydrochlorid, $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot HCl + 1^1/_2H_2O$. Prismen; wl. in k. W., sll. in A. von 50 u. 95 Vol.-%. — Diacetylverb. Gleicht völlig der *α*-Verb. — Vom Hydrocinchonin von CAVENTOU u. WILLM unterscheiden sich beide Basen dadurch, daß sie in saurer Lsg. $KMnO_4$ augenblicklich entfärben; *α*-Cinchonhydrin addiert nach LANGER HJ. — *γ-Cinchonhydrinhydrochlorid.* $[\alpha]_D^{21} = +122°$ (0,1574 g und 1HCl in 15 ccm wss. Lsg.). — Die Konstitution des *Nichins* wird durch nebenstehende Formel veranschaulicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 58—66. 5/1. 1920. [22/11. 1919.]) RICHTER.



E. Herzfeld und **R. Klinger**, *Beiträge zur Chemie der Eiweißkörper.* (Vgl. auch Biochem. Ztschr. **99**. 204; C. **1920**. I. 221.) A. Reindarstellung von Eiweißkörpern. Preßsaft von Organen (nach Auswaschen des Blutes und Entfernung fremder Gewebe) wird unter Umrühren allmählich mit absol. A. versetzt, so daß die Konzentration an diesem 90% wird, dann mit mehr 90%ig. A., ½ Stde. erhitzt, h. filtriert oder zentrifugiert, wiederholt mit 90%ig. A. gewaschen, dann mit sd. Ä., schließlich mit sd. W. bis zum Verschwinden der Ninhydrinrk. ausgezogen; bei der letzten Behandlung ist, falls die Aufschwemmung deutlich alkal. Rk. hat, etwas verd. Essigsäure zuzugeben. Das so gereinigte Eiweiß enthält zwar keine fremden Bestandteile mehr, aber noch verschiedene Eiweißkörper. — B. Über den Nachweis und die Bestimmung höherer (alkoholfällbarer) Polypeptide in Eiweißlösungen. Im Gegensatze zu den Aminosäuren werden höhere Polypeptide (*Albumosen* u. *Peptone*) durch 90%ig. A. mit den Eiweißstoffen ausgefällt, ihnen dann aber durch Kochen mit W. allmählich entzogen, wobei nur langsame und geringe Spaltung eintritt. Man kann die Polypeptide in diesen wss. Extrakten nachweisen und, wenn die Extraktion erschöpfend war (vgl. oben), durch

Ermittlung des N bestimmen. In der Regel geht aber in das Kochwasser auch Eiweiß über, um so mehr, je ausgesprochener alkal. die Rk. der Aufschwemmung ist. Nötigenfalls muß dieses noch durch Erhitzen der vereinigten Filtrate und Zusatz von Essigsäure entfernt werden. — Mittels der näher beschriebenen Methode konnten in allen kolloiden Eiweißlsgg. derartige Albumosen in verhältnismäßig beträchtlicher Menge nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. **102**. 89—97. 28/2. 1920. [6/11. 1919.] Zürich, Chem. Lab. d. Med. Klinik. Hygiene-Inst. d. Univ.) Spiegel.

E. Biochemie.

B. Hansteen-Cranner, *Beiträge zur Biochemie und Physiologie der Zellwand und der plasmatischen Grenzschichten.* Vorläufige Mitteilung. In früheren Unterss. (Jahrb. f. wss. Bot. **53**. 536) konnte Vf. zeigen, daß die Giftwrkgg. der reinen, nicht gemischten Lsgg. von K-, Na- und besonders Mg-Ionen auf junge Pflanzenwurzeln und die antitoxische Wrkg. von Ca-Ionen Oberflächenwrkgg. auf die Zellwände und die anliegenden plasmatischen Grenzschichten sind. Bei den verschiedenartigsten Blütenpflanzen enthalten auch die Zellwände aller physiologisch tätigen und nicht kutisierten Parenchymgewebe außer Cellulose u. Hemicellulosen lipoide Bestandteile in Form von leicht verseif- u. schmelzbaren Fettsäuren neben kleineren Mengen von phytosterinartigen Stoffen. Diese Bestandteile trüben beim Auflösen der Zellwände junger Wurzelteile einer reinen Magnesialösung diese in Form von weißen, schwebenden Wolken. Die Abgabe von Lipoiden findet nun nicht allein in giftigen Salzlsgg., sondern auch in destilliertem W. statt. Diese *Lipoidextraktion* kann ohne Gefährdung des Lebens der Zellen vorgenommen werden. Man erhält außer in W. unl. auch solche Lipoide, die in W. krystallklar l. sind. Eiweißstoffe werden weder als freie, noch als Lipoid-Eiweißverbb. mit den Lipoiden zusammen ausgeschieden. Die in destilliertes W. übergetretenen Lipoide hatten folgende Eigenschaften: 1. Außer geringeren Mengen von phytosterinartigen Stoffen bestanden sie aus N-haltigen Phosphatiden, die teils in W. l., teils unl. in W., durch Bleizucker teils fällbar, teils nicht fällbar, in 96%ig. A. teils l., teils unl. waren. — 2. Es befinden sich darunter solche Stoffe, deren Moleküle Zucker und Aschenbestandteile, besonders Ca, als leicht abspaltbare Verbb. führen. — 3. Sie enthalten fl. und feste Fettsäuren bei 30—50° schm., die zum Teil auch stark autoxydabel und lichtempfindlich sind. — Die Lipoide stammen nicht allein von den Zellwänden, sondern auch von den anliegenden plasmatischen Grenzschichten, und sind hier für die Permeabilitätsverhältnisse der Zelle bestimmend. Denn werden Scheiben der roten Rübe wiederholt mit destilliertem W. bei 30° behandelt, so treten jedesmal wieder neue Mengen von Lipoiden heraus; und mit einer derart fortgesetzten Lipoidausscheidung fangen auch die Zellfarbstoffe an auszutreten. Ferner gehen durch Metallionen hervorgerufene Änderungen in dem Vermögen der Lipoide, aus den Zellen herauszutreten, Hand in Hand mit mkr. nachweisbaren Zustandsänderungen in den plasmatischen Grenzschichten und mit Permeabilitätsänderungen.

Es scheinen danach die plasmatischen Grenzschichten der Zellkörper ein ausschließlich lipoidkolloides System darzustellen, dessen halbflüssige Dispersionsmittel aus in W. unl., aber kolloid schwellbaren, dessen disperse Phase aber aus in W. l. Lipoiden bestehen. Diese Grenzschichten durchdringen mit ihren sämtlichen Lipoiden die anliegenden Zellwände überall, nicht nur mittels Plasmodesmen. Die Zellwände aller lebenden Zellen scheinen somit ein kolloidales Netzwerk darzustellen, dessen festes Gerüst aus Cellulose u. Hemicellulosen gebildet ist, dessen Maschen aber die Lipoide der plasmatischen Grenzschichten enthalten. Mit diesen Schlüssen stehen Bilder, die bei ultramikroskopischer Beobachtung an mit n. KCl und n. $CaCl_2$ plasmolysierten Epidermiszellen der Zwiebelschuppen von Allium

Cepa erhalten wurden, in voller Übereinstimmung. Die Resultate des Vfs. stützen OVERTONs Theorie von der reinen Lipoidnatur der plasmatischen Grenzschichten. Sie zeigen ferner, daß die plasmolytische Methode als Grundlage für Studien über Permeabilitätsfragen keinen Aufschluß darüber geben kann, wie sich die Zellen unter n. Bedingungen verhalten. Auch die Zellwände sind durch ihren Gehalt an Lipoiden als regulierender Faktor bei der Stoffaufnahme beteiligt. Vf. hält es für möglich, daß es außerordentlich reaktionsfähige Lipoide, nicht Proteinstoffe, sind, die den wesentlichen Teil des lebenden Substrates ausmachen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**. 380—91. 23/12. [17/10.] 1919. Bot. Inst. d. landwirtsch. Hochschule Norwegens.) KEMPE.

1. Pflanzenchemie.

Leopold Radlberger, *Die Schleimbildung an der Zuckerrübe.* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. hierüber (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **45**. 347; C. **1917**. I. 144; vgl. auch STANĚK, Ztschr. f. Zucker-Ind. Böhmen **41**. 75; C. **1917**. I. 143, und LAXA, Ztschr. f. Zucker-Ind. Böhmen **41**. 309; C. **1917**. I. 668) hat Vf. aus dem Schleime schleimfauler Rüben einen Stoff hergestellt, dem die Formel $C_{24}H_{30}O_{25}CaMg$ zugeschrieben werden muß; er ist das Ca-Mg-Salz der *Tetragalakturonsäure* EHRLICHS (Chem.-Ztg. **41**. 197; C. **1917**. I. 854; vgl. auch SUAREZ, Chem.-Ztg **41**. 87; C. **1917**. I. 634.) (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **47**. 290—93. Wien, Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins für die Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Louis Lapicque, *Jahreszeitliche Änderung in der chemischen Zusammensetzung von Meeresalgen.* Die starken Schwankungen in den Analysen der Mineralbestandteile von Algen erklären sich dadurch, daß die Trockensubstanz der Algen in verschiedenen Jahreszeiten verschieden zusammengesetzt ist. Im Frühling wird der Zellsaft der Algen reicher an *Laminarin* und *Mannit* und dementsprechend ärmer an Salzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1426—28. [29/12.*] 1919.) KEMPE.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

I. K. Greisenegger, *Welchen Einfluß übt eine zu verschiedenen Tageszeiten erfolgende Abhaltung des direkten Sonnenlichtes auf die Entwicklung der Zuckerrübe aus?* Eine Beschattung der Zuckerrübe kann ihre normale Entw. nicht hindern. Je stärker die Beschattung wird, oder je länger sie dauert, desto stärker wird die Hemmung des Massenwachstums, bei den Wurzeln stärker als bei den Blättern. Die Abhaltung der Morgensonne beeinträchtigt den Massenertrag weit stärker als gleichlange Abblendung der Abendsonne. Abblendung der Morgen- und Abendsonne hat eine verhältnismäßig stärkere Hemmung des Wurzelwachstums zur Folge gehabt. Nicht so sicher begründet sind die zur Erklärung vorstehender Versuchsergebnisse angegebenen Erklärungsverss. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **47**. 256—65. Wien, Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerindustrie.) RÜHLE.

P. Mazé, **Vila** und **M. Lemoigne**, *Wirkung des Cyanamids und des Dicyandiamids auf die Entwicklung des Maises.* Wasserkulturen in sterilen Lsgg. ergaben, daß Cyanamid die Pflanzen abtötet, Dicyandiamid dagegen nicht. Beide sind keine N-Nährstoffe für die Pflanze. Die Giftigkeit des ersten erklärt die beobachteten Mißerfolge bei der praktischen Anwendung des Calciumcyanamids; die Unwirksamkeit des zweiten ist eine Ursache des niederen Wirkungsgrades des Calciumcyanamids, wenn der Handelsdünger erhebliche Mengen davon enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 804—7. [3/11.*] 1919.) KEMPE.

4. Tierphysiologie.

Max Rubner, *Nachträge zur Ernährung während der Blockade.* Zunächst wird noch die Eignung einer Reihe pflanzlicher Nahrungsmittel, die meist in späterer Kriegszeit als Brotsurrogate empfohlen wurden, besprochen. *Kartoffelkraut* ist zwar ziemlich reich an Protein, wenn das Laub im Juli u. August geerntet wird, hat aber — ähnlich Spinat und Salat — einen Zellmembrangehalt von etwa 40%; es ist deshalb kein Material, das man dem bereits viel Zellmembran enthaltenden Brot zusetzen kann. Ähnliches gilt für „*Kleemehl*“ u. „*Certostmehl*“. — *Topinambur* enthält keine Stärke, dafür Inulin (Jodrk. auf durchgeschnittener Topinambur negativ); die Zellmembran ist reich an Cellulose. — Das *Mehl von Zitterlinsen* (*Vicia Hirsutum*, *Erve*), bitter, machte mehrfach Magen-Darmbeschwerden, muß deshalb lange gekocht werden, ist aber reich an Eiweiß; es ist ein Surrogat, das ausnahmsweise in der Not zur Streckung benutzt werden kann. — Stoffwechselverss. mit einem durch Zusatz von 6% „*Nachmehl*“ gestrecktem Brot aus Mehl 94% Ausmahlung zeigten, daß schon so geringe Beimengungen die Stoffwechselprodd. und damit den N- und Calorienverlust durch den Kot nachweislich steigern. — Resorptionsverss. am Hunde zeigen, daß Sesamöl mit Zusätzen bis zu 25% *Fettsäuren* nahezu ebenso verdaut wird wie reines Sesamöl. Auch *Fettsäurealkylester* wurden ganz gut resorbiert. — Die nach dem *Krauseschen* Zentrifugaltrockenverf. gewonnene *Trockenmilch* steht in keiner Weise hinter früher untersuchten Präparaten anderweitiger Herkunft zurück. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER), Physiol. Abt. **1919**. 1—23.) ARON.

Max Rubner, *Beiträge zur Lehre vom Eiweißstoffwechsel mit besonderer Berücksichtigung kohlenhydratreicher Gemische.* Das „Eiweißminimum“ hängt von dem „Ernährungszustand“ der Zellen und von der Art der Kost ab. Der Eiweißzerfall vom Körper auch für dynamische Zwecke kann so gestaltet sein, daß er mit einem Drittel des Nahrungsbedürfnisses, bald mit dem Erhaltungsfutter, bald mit abundanten Kohlenhydratmengen erzielt werden kann. Bei Tieren müssen etwa 4—5% aller nötigen Calorien durch Eiweiß gedeckt sein. Beim Menschen läßt sich das eigentliche Minimum am leichtesten erhalten, wenn neben dem Kohlenhydrat überhaupt kein Eiweiß gereicht wird.

Das Eiweißbedürfnis ist einmal ein stoffliches als Ersatz für die Abnutzungsquote, andererseits wird aber Eiweiß auch für dynamische Zwecke beansprucht. — Die Zelle kann Eiweiß benötigen für Ersatz der Abnutzungsquote, für dynamische Zwecke, für den Ansatz und das Wachstum. Der Ernährungszustand der Zellen im Leben ist ein schwankender, Zunahme des N-haltigen Inhalts bedeutet eine Zellverbesserung, Abnahme eine Verschlechterung. Vom optimalen Zustand der Ernährung bis zu jenem tiefsten, der sie zum Hungertode oder nahe an diesen heranbringt, kann eine Zelle bis auf die Hälfte ihres N-Bestandes heruntergehen. Im herabgekommenen Zustand kann der N-Bedarf mit weniger Eiweiß gedeckt werden als im normalen Zustand. Die Menge des Ansatzes bei gleicher Eiweißzufuhr, aber ungleichem N-Bestand der Zellen wird um so geringer, je reicher die Zellen an Eiweiß geworden sind, mit anderen Worten, je schlechter der Ernährungszustand, desto weniger Eiweiß wird zu rein dynamischen Zwecken verbraucht, vielmehr nähert sich der Organismus einem Zustande, bei dem nur der dringendste Bedarf an Eiweiß gedeckt, und der Überschuß angesetzt wird, also jenen Verhältnissen, wie sie bei der wachsenden Zelle vorliegen. Die Änderung der Ernährung bedingt wesentliche Verschiedenheiten in Abhängigkeit von dem vorher erreichten Körperzustande. Ohne Kenntnis aller Begleitumstände ist der irgendwo angegebene Eiweißumsatz also nicht zu deuten. Das Minimum ist bei optimalem Ernährungszustand hoch, bei schlechter Ernährung niedriger.

Die größte Bedeutung für den Menschen hat die Mischung Eiweiß-Kohlenhydrat, wobei es gleichgültig ist, ob auch mäßige Fettgaben mit vorkommen. Praktisch sind die Gefahren des N-Zerfalls weit geringer zu bewerten als die Einflüsse ungenügender Nahrung überhaupt, u. die Erhaltung der Calorienzahl bei Kohlenhydratzufuhr ist in der Not viel wichtiger als die Regulierung der Eiweißzufuhr; nur darf ein Minimalgrenzwert nicht unterschritten werden, sonst treten deletäre Wrkgg. ein, auch wenn die fehlenden N-Mengen relativ klein sind. — Das Bedürfnis der Zellen für Eiweiß bei herabgesetztem N-Bestand kann sehr groß sein. In Verss. am Menschen mit überschüssiger Kost wurde bei 5,3% Eiweißcalorien ein Minimum erzielt, jede weitere Zulage des Eiweißes in der Zufuhr bedingte aber nicht glatten Ansatz, sondern auch Steigerung des N-Umsatzes. Bei stark enteiweißten und herabgekommenen Personen gelang es, ein Minimum herzustellen, das mit den bisher bekannten Zuständen solcher Minima hinreichend übereinkommt. Der Ansatz war niemals gleich dem Überschuß der Nahrung an N über das Minimum, sondern rund 40% des Überschusses erschienen als Vermehrung des N-Umsatzes, nur 60% wurden als Ansatz gewonnen. Bei mittlerem Ernährungszustand werden noch erheblichere Aufwände an Eiweiß für die Zers. notwendig u. umgekehrt der Verwertungskoeffizient für den Ansatz noch kleiner sein. Mit einer Kost von 7% Eiweiß wird man kaum eine Aufbesserung des Bestands versuchen; sind in der menschlichen gemischten Kost 15% Eiweißcalorien — der am häufigsten gefundene Fall —, so sind kaum 10% Eiweißüberschuß vorhanden, zumal häufig die biologische Wertigkeit der gefütterten Eiweißstoffe keine volle ist. — Der Ansatz an N für heruntergekommene Personen macht für 1% Eiweißüberschuß über das Minimum 0,03 g N pro Tag und 100 g N des Körpers aus.

Um die Beziehungen des Eiweißverbrauchs zum Fett- und N-Bestande zu studieren, wurde bei Tieren fortlaufend bis zum Hungertode Eiweiß- u. Fettumsatz bestimmt, und außerdem noch die Fettmenge im Körper analysiert. Wenn der Fettgehalt unter 5% des Lebendgewichts sinkt, so nimmt der Eiweißverbrauch in rasch ansteigender Kurve zu, steigt der Fettgehalt über 5%, so ist die Abnahme des Eiweißverbrauchs nur sehr gering. Der kritische Punkt für die Rolle des Eiweißschutzes des Fettes liegt im Ruhezustand ganz allgemein bei allen Tieren und in verschiedenem Alter bei 5—6%. — Der Bestand an Körpereiweiß kann bis auf die Hälfte absinken, und Restitution ist noch möglich. Aber die Beobachtungen an heruntergekommenen Männern zeigen, daß schon bei einer Einbuße von etwa 30% des Körpergewichts enorme funktionelle Veränderungen auftreten, z. B. Sinken der Pulszahl, Ödeme). Der Mann mit 30% Gewichtsverlust hat praktisch die Arbeitskraft Null. (Arch. f. Anat. u. Phys. (Waldeyer-Rubner), Physiol. Abt. **1919**. 24—72.) Aron.

Max Rubner, *Die Feststellung des N-Umsatzes bei vegetabilischer Kost.* Der wirkliche N-Umsatz ist bei den Vegetabilien stets größer, als der Umsatz von Harn und Kot bei den Animalien. Es werden N-haltige Stoffwechselprodd. gebildet, die auf die Darmsekrete zurückzuführen sind. Bei Cerealien, Brot verschiedener Herst. u. Ausmahlung, waren die Prozentwerte für den Anteil des Stoffwechsel-N im Kote nicht sehr erheblich (20—25%), dagegen ziemlich groß für Wurzelgewächse, Blattgemüse und besonders für Obst (bis 68%). Bei den Äpfeln wurde mehr Stoffwechsel-N im Kot ausgeschieden, als im Harn. Für die Feststellung des Eiweißverbrauches bei kleinen N-Mengen in der Nahrung ist der Stoffwechselanteil im Kot nicht zu vernachlässigen. (Arch. f. Anat. u. Phys. (Waldeyer-Rubner). Physiol. Abt. **1919**. 73—80.) Aron.

Max Rubner, *Die Größe des N-Verbrauches bei einigen vegetabilischen Nahrungsmitteln.* Alle Gruppen der vegetabilischen Nahrungsmittel, welche die wesentliche Quelle der Nahrung für das Volk in den letzten Kriegsjahren bildeten, wurden in

N-Stoffwechselverss. bei Menschen studiert. *Brot aus Roggenmehl* verschiedener Ausmahlung, *Gerstenbrot* und *Weizenbrot* lieferten bei ausschließlichem Genuß fast stets negative N-Bilanzen. Die Individualität spielt eine große Rolle, im Durchschnitt werden etwa 65 g Rohprotein die Möglichkeit des N-Gleichgewichtes gewähren, jedoch ist die Aufrechterhaltung eines Gleichgewichtes erst nach lang dauernder Enteiweißung des Körpers zu erzielen. Mit zunehmender starker Ausmahlung und Abnahme der Resorbierbarkeit steigt auch der Bedarf an Protein. Je mehr die Ausmahlung des Kornes zunimmt, desto weniger ist die Harnausscheidung allein ein Maß des Proteinverbrauches, und desto größer wird der durch die Vernachlässigung des Stoffwechsel-N im Kot bedingte Fehler. — Der Proteinumsatz bei Gerste ist zweifellos höher, als bei Roggen, zwischen Roggen u. Weizen scheint kein Unterschied zu bestehen.

Das neben den Cerealien zweitwichtigste Nahrungsmittel, *die Kartoffel*, gibt schon bei einer Zufuhr von etwa 33 g Rohprotein die Möglichkeit des N-Gleichgewichtes; da die dieser Eiweißmenge entsprechende Calorienzahl von 1632 Rohcalorien für die Vollernährung bei mittlerer Arbeit nicht ausreichen würden, ist eine weitere Zugabe N-freier Substanz erforderlich. — 51 g Kartoffeleiweiß sind 100 g Broteiweiß als gleichwertig anzusehen, man kann aber mit Kartoffel auf einem N-Gleichgewicht nicht allgemein verharren, bei kräftigen, muskulösen Personen erst nach Eiweißverlust von erheblicher Menge. — Mit *Gemüse* und *Obst* fällt jede Möglichkeit der Erhaltung auf einem Minimum weg. Bei Kohl war der N-Verbrauch sogar über die Norm gesteigert. Durch die gewaltige Anreizung zur B. von Stoffwechselprodd. im Darm durch gewisse in den Gemüsen enthaltenen Stoffe wird der eigentliche Eiweißumsatz erheblich gesteigert. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. **1919**. 81—119.) ARON.

Max Rubner, *Hindhedes Untersuchungen über Eiweißminimum bei Brotkost.* HINDHEDE hat den Versuch gemacht, nachzuweisen, daß Broteiweiß dem Kartoffeleiweiß gleichwertig sei, und man mit Broteiweiß das Kartoffeleiweiß gewissermaßen Gramm für Gramm ersetzen könne. Die Verss. HINDHEDEs (Skand. Arch. f. Physiol. **31**. 359; C. **1914**. I. 2115) sind aber nicht beweisend. HINDHEDE nimmt erstens als Ausdruck für den Eiweißbedarf überall die N-Ausscheidung im Harn; er fügt ferner immer dem Brot sehr erhebliche Fettmengen und andere Nahrungsmittel zu, so daß die Brotkalorien in einzelnen Reihen auf ein Fünftel der Gesamtkost sinken, und die Zusätze also die Hauptbestände der Nahrung sind. — Bei dem Vergleich mit den Ergebnissen anderer geht HINDHEDE nicht auf die Ungleichheit des Körpergewichtes ein. Der Stoffwechsel-N des Kotes wird bei den Berechnungen überhaupt nicht berücksichtigt. — Eine richtige Berechnung ergibt, daß in HINDHEDEs eigenen Verss. die N-Substanz des Brotes nicht die N-Substanz des Brotes vollwertig ersetzt hat. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. **1919**. 124—42.) ARON.

J. Abelin und **J. Jaffé**, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine.* III. Mitteilung. *Über den Einfluß der proteinogenen Amine, Phenyl- und p-Oxyphenyläthylamin, auf den Kohlenhydratstoffwechsel der Leber.* (II. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **101**. 197; C. **1920**. I. 542.) Entsprechend der erhöhten Verbrennung von Kohlenhydraten (vgl. l. c.) bewirken die genannten Amine Verschwinden des Glykogens aus der Leber, auch hierin mit den wirksamen Stoffen der Schilddrüse übereinstimmend. (Biochem. Ztschr. **102**. 39 bis 57. 28/2. 1920. [5/11. 1919.] Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. Abelin, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine.* IV. Mitteilung. *Einfluß von Dijodtyramin und Tyramin auf die Entwicklung von Froschlarven.* (III. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **102**. 39; vorst. Ref.) Tyramin, *p-Oxyphenyläthylamin*, beschleunigt oft die n. Metamorphose älterer

Kaulquappen, wird darin aber erheblich von seinem Dijodderivat übertroffen, dessen Wrkg. sich in ähnlichen Erscheinungen, wie Verfütterung von Schilddrüse, äußert. Diese läßt neben Steigerung der Dissimilation besonders noch Hemmung des Wachstums und Beschleunigung der Entw., beides bei Larven jeden Alters, erkennen, Dijodtyramin nur an Larven auf einer bestimmten Entwicklungsstufe, während an jungen bisher nur die wachstumshemmende Wrkg. hervortrat. *KJ* u. *Lipojodin* (*Dijodbrassidinsäureäthylester*) beschleunigten die Metamorphose weder bei jungen, noch bei älteren Froschlarven, mit *Dijodtyrosin* wurden noch keine eindeutigen Ergebnisse erhalten. — *Phenyläthylamin* wirkt auf Kaulquappen schon in geringer Konzentration stark narkotisch, ferner als starkes Lokalanaestheticum. Biochem. Ztschr. **102**. 58—88. 28/2. 1920. [5/11. 1919.] Bern, Physiol. Inst. d. Un.) SP.

G. Lotheissen, *Über Mastisol.* Die Vorzüge der Anwendung des Mastisols in der Chirurgie werden aufgezählt. (Wien. med. Wchschr. **70**. 48—49. 1/1.) JOACHIMOGLU.

L. Mandl, *Choleval in der Frauenpraxis.* Bei verschiedenen Krankheiten der weiblichen Genitalorgane erwies sich das Choleval (Kolloidales Ag + gallensaures Na) als wirksam. (Wien. med. Wchschr. **70**. 49—50. 1/1.) JOACHIMOGLU.

Hans Horst Meyer, *Über die Digitalistherapie.* Kurze Übersicht über die Pharmakologie der Digitaliskörper. Die Auswertung der in der Therapie angewandten Digitalispräparate ist notwendig. Eine Einigung über die sicherste Methode der Auswertung ist sehr zu wünschen. Das Verf. von **Focke** ist nur unter ganz besonderen Bedingungen zuverlässig und kann zu Irrtümern führen. Außer den Blättern der Digitalis purpurea sind auch die Blätter der Digitalis grandiflora brauchbar. (Wien. med. Wchschr. **70**. 11—19. 1/1.) JOACHIMOGLU.

L. Jehle, *Das Etelen als Darmadstringens.* Etelen ist der Äthylester einer Triacetylgallussäure; günstige therapeutische Resultate bei Durchfällen. (Wien. med. Wchschr. **70**. 47—48. 1/2.) JOACHIMOGLU.

G. N. Stewart und **J. M. Rogoff**, *Die Wirkung von Giften auf die Ausscheidung von Adrenalin aus den Nebennieren. V. Curare.* Die Technik der Verss. hat Vf. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **13**. 183; C. **1919**. III. 1024 beschrieben. Curare, in genügenden Dosen appliziert, um bei der Katze die Skelettmuskeln zu lähmen, verringert die Ausscheidung des Adrenalins aus den Nebennieren. Die verringerte Ausscheidung beginnt schnell u. kann noch deutlich sein zu einem Zeitpunkt, wo die Muskeln anfangen, sich zu erholen. In einem Stadium der Vergiftung, wo die Reizung des Vagus Hemmung der Herzaktion hervorruft, konnte in Blutproben aus den Nebennieren die verringerte Adrenalinausscheidung nachgewiesen werden. Im allgemeinen soll Curare bei experimentellen Verss. über Adrenalinausscheidung nicht angewandt werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 343—54. Dez. [25/4.] 1919. Western Reserve Univ.) JOACHIMOGLU.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Richard Kaufhold, *Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen der überlebenden menschlichen Haut.* Der Gleichstromwiderstand ist für mittlere Spannungen (110 und 220 Volt) (vgl. GILDEMEISTER, KAUFHOLD, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **179**. 154; C. **1920**. I. 689) bedeutend geringer als für niedere Spannungen. Der Wechselstromwiderstand ist bedeutend kleiner als der Widerstand für Gleichstrom niederer Spannung, aber relativ konstant; er ist nur bei Anwendung von reinen Sinusströmen und Kompensation der Phasenverschiebung, die der Wechselstrom auch in der frischen Leiche erleidet, durch Einschaltung einer passenden Selbstinduktion genau zu ermitteln. Die zur Erklärung der Veränderlichkeit des Leitungswiderstandes für Gleichstrom herangezogene elektroendosmotische Theorie wird abgelehnt. Mit der Polarisationstheorie u. den sich aus ihr ergebenden Über-

legungen stehen dagegen sämtliche Beobachtungen sowohl in bezug auf das Verhalten des Gleichstrom-, wie des Wechselstromwiderstandes im Einklang. Weder der bei Messung mit Gleichstrom, noch mit Wechselstrom niederer Frequenz erzielte Widerstandswert entspricht dem wahren Ohmwiderstand des lebenden oder toten menschlichen Körpers. Dieser ist nur zu finden bei Messung mit hochfrequenten Wechselströmen. (Arch. f. Anat. u. Phys. (Waldeyer-Rubner). Physiol. Abt. **1919**. 189—216. Berlin, Physikal. Abt. Physiol. Univ.-Inst.) Aron.

Arthur Vernes und **Roger Douris**, *Über den Einfluß einiger Niederschläge auf die Lösung der roten Blutkörperchen.* Schweineserum, das Hammelblutkörperchen hämolysiert, verliert dieses Vermögen, wenn man vorher ein Präcipitat aus Ammoniumrhodanat + $FeCl_3$ + Menschenserum zusetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 528—29. 1/3.) Joachimoglu.

Torald Sollmann, *Vergleichende Untersuchungen über die Giftigkeit einiger lokaler Anaestethica und Antipyretica für Regenwürmer.* Vf. stellte für einige lokale Anaesthetica (Alypin, Holocain, Cocain, β-Eucain usw.) und Antipyretica (Phenacetin, Salicylsäure, Antipyrin usw.) die giftige Konz. für Regenwürmer fest. Die Giftigkeit für Säugetiere geht mit der Giftigkeit für Regenwürmer nicht parallel. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 319—22. Dez. [15/9.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ.) Joachimoglu.

6. Agrikulturchemie.

I. K. Greisenegger, *Über den Einfluß verschiedener Standweiten auf die Rübenernte.* Möglichst enger Stand der Rüben innerhalb der durch die Rücksichtnahme auf den Nährstoff- und Wasservorrat des Bodens und die Bearbeitungsmöglichkeit gezogenen Grenzen ist ein Mittel zur Erzielung nach Art und Menge befriedigender Rübenernten. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **47**. 223—27. Wien, Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerindustrie.) Rühle.

O. Fallada und **I. K. Greisenegger**, *Ist das Abknicken der Zuckerrübenblätter ein Mittel zur Steigerung des Ertrages?* Es konnte ein günstiger Einfluß des Abknickens nach Owsianowski auf die Rübenmasse und Rübenbeschaffenheit nicht beobachtet werden, es sind dadurch vielmehr empfindliche Ernteeinbußen an Wurzelmasse nicht ausgeschlossen und bei den Blättern unter allen Umständen zu befürchten. (Österr-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **47**. 228—37. Wien, Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerindustrie.) Rühle.

I. K. Greisenegger, *Einfluß der Reihenorientierung auf die Zuckerrübenernten im Marchfelde.* Als günstigste Reihenrichtung für den Rübenbau im Marchfelde ist die von Westen nach Osten verlaufende anzusehen. Ohne an Zuckergehalt einzubüßen, liefern die in so gerichteten Zeilen wechselnden Rüben unter sonst gleichen Bedingungen die höchsten Wurzel-, Zucker- u. insbesondere Blatterträge. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **47**. 238—55. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) Rühle.

O. Fallada, *Bericht über die im Jahre 1918 von der Versuchsstation des Zentralvereins für die Rübenzuckerindustrie Österreichs und Ungarns ausgeführten Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübensamensorten.* Tabellarische Zusammenstellung der auf den Versuchsfeldern mit verschiedenen Samensorten (Zapotil, Dobrowitz, Rabbethge und Giesecke, Schreiber, Dippe) erhaltenen Ergebnisse. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **47**. 266—80. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerindustrie.) Rühle.

Schluß der Redaktion: den 3. Mai 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 22. 2. Juni.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Karrer, *Alfred Werner* †. Nekrolog. (Helv. chim. Acta **3**. 196—232. 15/3.) SCHÖNFELD.

S. Garten, *Max Siegfried* †. Nekrolog über den vom 7/4. 1864 bis 22/2. 1920 lebenden Forscher auf dem Gebiete der physiologischen Chemie. (Chem.-Ztg. **44**. 221. 16/3. Leipzig.) PFLÜCKE.

G. Gruber, *Die Zersetzung konzentrierter Salpetersäure beim Erhitzen.* Vf. beschreibt eine Kühlvorrichtung. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **33**. 20—21, Königsberg i. Pr.) BYK.

H. Rebenstorff †, *Die Entzündung des Phosphors unter der in Wasser stehenden Glocke.* Unter der Glocke befindet sich etwas Zinn, das durch Erwärmen von außen zum Schmelzen und Abtropfen gebracht wird. Wenn das Sn auf den P fällt, entzündet er sich. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **33**. 18—20. Jan. Dresden.) BYK.

O. Pötzsch, *Nachweis des osmotischen Drucks in Flüssigkeiten für Schülerübungen.* Vf. bedient sich hierbei der Diffusionshülsen der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **33**. 21—22. Jan. Berlin-Lichtenberg.) BYK.

Hawksworth Collins, *Die Konstitution und Struktur des chemischen Elements.* Vf. benutzt die radioaktiven Erscheinungen, insbesondere die Abspaltung von α-Teilchen zur Erklärung der Ganzzahligkeit der Atomgewichte. (Chem. News **119**. 295—96. 26/12. 1919.) BYK.

W. Meinecke, *Die Größe des Atomes.* Zur Veranschaulichung der relativen Größe von Atomen, Elektronen u. positiven Kernen benutzt Vf. eine logarithmische Skala, bei der jede Einheit der zehnte Teil der vorhergehenden Einheit ist. Die Skala beginnt oben mit der Einheit von 1 cm und endet unten mit der Einheit 10^{-16}. An der rechten Seite dieser Skala sind an den passenden Stellen die Wellenlängen der elektrischen Schwingungen, des ultraroten, des sichtbaren, des ultravioletten Lichtes, der Röntgen- u. der Radiumstrahlen aufgetragen. Auf der linken Seite stehen Stoffe mit entsprechenden Durchmessern: Blutkörperchen, Kugelbakterien, ultramikroskopische Größen, Eiweißmolekül, Zinkblendemolekül, Wasserstoffatom, Elektron und positiver Kern mit dem Radius 10^{-16} cm. (Umschau **24**. 251—53. 3/4.) J. MEYER.

Schreinemakers, *In-, mono- und di-variante Gleichgewichte XIX.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **26**. 782. **28**. 467; C. **1918**. I. 691. **1920**. II. 545.) Gleichgewichte von n Komponenten in $n + 1$ Phasen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 229—32. 18/12. 1919. Leiden, Anorgan.-chem. Lab.) BYK.

Robert Kremann, *Chemische Geschwindigkeitslehre.* (Vgl. Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Ch. **13**. 177; C. **1919**. I. 585.) Bericht über die Fortschritte des Jahres 1918. (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Ch. **15**. 131—37. 1/1.) PFLÜCKE.

Nikolai Schilow und **Lidie Lepin**, *Adsorption als Molekularerscheinung. I.* Es soll die Adsorption von Elektrolyten an Kohle durchforscht werden. Für eine große Anzahl von Salzen wird das Verhältnis von adsorbierter Menge zur Anfangskonzentration der Lsg. bei Zimmertemp. festgestellt. Die Adsorption wird dabei als eine Äußerung der Kräfte und Eigenschaften vorwiegend der undissoziierten

Molekeln betrachtet. Die Adsorptionserscheinungen erweisen sich als kompliziertes Ergebnis der Molekularkräfte des Adsorbens, des adsorbierenden Stoffes und des Lösungsmittels. Das molekulare Kraftfeld des adsorbierenden Stoffes hängt von seiner Zus. ab. Die Reihen verschiedener Verbb. mit gleichnamigen An- oder Kationen weisen, nach ihrer Adsorbierbarkeit geordnet, eine eigentümliche Regelmäßigkeit auf. Bei gleichwertigen Kationen bemerkt man einen Einfluß des At.-Gew. Durch die Lage des H-Atoms wird die gesamte Reihe in edle und unedle Metalle geteilt. Auch bei wechselnden Anionen treten Regelmäßigkeiten auf. Die Adsorption aus Gemischen von zwei Stoffen geschieht spezifisch für jedes Paar derselben, steht nicht im unmittelbaren Zusammenhange mit dem Dissoziationsgrad und wird nicht einfach durch eine Konkurrenz beim Eintritt der beiden Stoffe in die feste Phase erklärt. Die Adsorptionsvorgänge haben einen nahen Zusammenhang mit den Löslichkeitserscheinungen und mit einigen Tatsachen aus dem Gebiete der chemischen Kinetik, überhaupt mit allen denjenigen Erscheinungen, in welchen der Anteil der undissoziierten Moleküle sich äußern kann, und in welchen der Einfluß von „Neutralsalzen" zum Vorschein kommt. Alle solche Erscheinungen können als Äußerungen des molekularen Kraftfeldes betrachtet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 25—71. 3/2. 1920. [16/6. 1919.] Moskau, Techn. Hochschule.) J. Meyer.

Constanze Krahmer, *Verwendung von Bleielektroden zu thermochemischen Messungen.* Nach einer Besprechung der Arbeiten, welche zur Best. der Bildungswärmen der Silber- und Bleihalogenide und des Kalomels ausgeführt worden sind, wird die Herst. einer Pb-Elektrode beschrieben, die durch elektrolytische Verbleiung eines gerauhten Pt-Drahtes mittels einer Bleisilicofluoridlsg. gewonnen wurde. Mit diesen Pb-Elektroden wurden die Ketten Pb | $PbCl_2$ (ges.) gegen Hg_2Cl_2 | Hg, AgCl | Ag, Pb | $PbBr_2$ gegen AgBr, | Ag u. Pb | PbJ_2 gegen AgJ | Ag gemessen. Unter Zugrundelegung der wahrscheinlichsten Werte der Bildungswärmen für HgCl, AgCl, $PbBr_2$ und PbJ_2 wurden aus den beobachteten EKK. die Bildungswärme des $PbCl_2$ zu 85491 cal, des AgBr zu 24193 u. des AgJ zu 15185 cal berechnet. Durch Verss. mit evakuierten Elementen wurde ferner festgestellt, daß die allmählich abfallende EK. des Elementes Pb | $PbCl_2$ (ges.) | Hg_2Cl_2 | Hg nicht auf die Oxydation der Pb-Elektrode zurückzuführen ist. Die Konstanz der Elektrode scheint von einer bestimmten Größe der Pb-Krystalle abzuhängen. Zum Schluß wird eine Anzahl von Wärmetönungen verschiedener Forscher miteinander verglichen. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 97—104. 1/3. 1920. [25/11. 1919.] Physik.-chem. Inst. der Univ. Berlin.) J. Meyer.

Franz Jirsa, *Oxydation des Kaliumplumbits zu Plumbat mit Wechselstrom.* Bei der Elektrolyse von KOH zwischen Pb-Elektroden geht das Pb als Kaliumplumbit in Lsg. Wendet man Elektroden aus Cu, Ag, Au, Cd, Mg, Hg, Ni, Fe, Pt oder Pd an, so bildet sich auch Plumbat. Bei der Kaliumplumbitelektrolyse ist der Charakter der Elektroden für die Art des Oxydationsproduktes maßgebend. Indessen spielen auch noch andere, unbekannte Umstände eine Rolle, so daß an Elektroden, an denen eine Oxydation möglich ist, diese nicht immer eintritt. Bei der Elektrolyse von Lauge zwischen Pb-Elektroden tritt starke Disgregation ein. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 1—5. 3/2. 1920. [4/11. 1918.] Prag, Privatlab.) J. Meyer.

Niels Bjerrum, *Der Aktivitätskoeffizient der Ionen.* Von Milner und von Noyes und Falk ist die Theorie des osmotischen Koeffizienten (f_0) der Ionen ausgearbeitet worden, und daraus kann der Aktivitätskoeffizient (f_a) durch den thermodynamischen Ansatz abgeleitet werden: $f_0 + c\frac{d f_0}{d c} = 1 + c\frac{d \ln f_a}{d c}$, woraus sich durch Umformung ergibt: $\log f_a = -0{,}25\sqrt{c}$ (c ist die molare Konz.) Die

letztere Formel konnte Vf. durch Messung von Konzentrationselementen für 0,01 bis 0,1-n. Lsgg. von KCl bestätigen.

Vf. diskutiert ausführlich die Schwierigkeiten, die sich der experimentellen Best. des Aktivitätskoeffizienten in den Weg stellen. Unter anderem muß der Wassergehalt der Ionen berücksichtigt werden. Wenn man als scheinbaren Aktivitätskoeffizienten F_a einen Aktivitätskoeffizienten bezeichnet, den man berechnet durch Division der Aktivität des wasserfreien Ions A durch die Konz. c (Mole auf 1000 g), u. wenn man als wahren Aktivitätskoeffizienten den Aktivitätskoeffizienten bezeichnet, der von den elektrischen interionischen Kräften verursacht wird, dann gilt: $F_a \cdot c \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^m = x \cdot 55{,}5 \cdot f_a$, wo beide Seiten der Gleichung Ausdrücke für die Aktivität des Ionenhydrats bilden. (p = Dampfdruck der Lsg., p_0 = Dampfdruck des reinen W., $x = \frac{n}{n + n'}$, wenn n die Molenzahl des Gelösten, und n' die des Lösungsmittels ist.) Der Faktor 55,5 ergibt sich daraus, daß bei der Konz. 0, wenn F_a, f_a und $\frac{p}{p_0}$ gleich 1 sind, $c = x \frac{1000}{18{,}02} = x \cdot 55{,}5$ ist. Durch mehrere Umformungen leitet Vf. daraus für binäre, völlig dissoziierte Elektrolyte die Gleichung ab: $\ln F_a = \ln f_a - \frac{2m - 2}{55{,}5} \cdot c$, wo m die Anzahl der von beiden Ionen addierten Wassermoleküle ist. Der Wert von F_a hat ein Minimum, dessen Konz. um so niedriger liegt, je wasserreicher das Salz ist.

Vf. hat, ausgehend von Messungen von F_a, versucht, die Hydratation einiger Ionen und Elektrolyte zu berechnen unter der Annahme, daß die für verd. Lsgg. geltende Formel $\ln f_a = -k\sqrt[3]{c}$ auch auf konz. Lsgg. anwendbar sei, u. daß die Elektrolyte vollständig dissoziiert seien. Danach enthalten die Ionen von HCl $9H_2O$, und die Ionen von KCl $2H_2O$. Eine Berechnung für das H-Ion allein ergab $9H_2O$. Eine Berechnung für das H-Ion allein ergab $9H_2O$ und für das Cl-Ion allein $2H_2O$, so daß man bei der Vereinigung dieser beiden Werte $11H_2O$ für HCl erhält, und da die direkte Best. $9H_2O$ ergab, so kann die Berechnung nicht ganz genau sein. Die folgenden Formeln für die Ionen können mit ziemlicher Annäherung benutzt werden: $H^+ \cdot 8H_2O$, $Cl^- \cdot 2H_2O$, $K^+ \cdot 0H_2O$. Die Hydratation fällt etwas höher aus, wenn das W. assoziiert ist. — Die Einzelheiten der Berechnung werden ausführlich mitgeteilt. Bei den Rechnungen über die Hydratation der einzelnen Ionen wurden elektrochemische Messungen von HARNED (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2460; C. **1916**. I. 359) zugrunde gelegt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 275—92. 16/1. Kopenhagen, Chem. Lab. der Landwirtschaftlichen Hochschule.) GÜNTHER.

John Marshall, *Eine Analyse einer Elektronen-Übertragungshypothese der chemischen Valenz und Verbindung.* Die mathematisch analysierte Hypothese fordert, daß bei der Verb. von zwei oder mehr Atomen zu einer chemischen Verb. Elektronen von positiv sich verhaltenden zu negativ sich verhaltenden Atomen innerhalb des Moleküls überführt werden, wobei die Anzahl der überführten Elektronen als Maß für die Valenz der betreffenden Atome im Molekül genommen wird. Es werden speziell aus der Hypothese Werte für die Atomrefraktion abgeleitet u. mit der Erfahrung verglichen. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh [3] **39**. 209—33. 5/5. [6/3.] 1919. Nottingham University College.) BYK.

G. A. Schott, *Die Zerstreuung von X- und γ-Strahlen durch Elektronenringe. Ein Experimentum crucis für die Elektronenringtheorie der Atome.* Vf. entwickelt mathematisch, daß die Zerstreuung ein Kriterium für die Existenz der Elektronenringe in den Atomen zu liefern vermag. Er prüft die Theorie an Daten von He,

Li und einigen Schwermetallen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 395—423. 2/1. 1920. [18/9. 1919.] University College of Wales Aberystwyth.) Byk.

B. Anorganische Chemie.

Eduard Freese, *Absorption (Löslichkeit) von Schwefeldioxyd (SO_2) in Wasser.* Tabelle, wie viel Liter u. Gramm sich im Liter W. bei 0—40° lösen. (Wchbl. f. Papierfabr. **51**. 861. 27/3.) Süvern.

W. Lenz, *Betrachtungen zu Rutherfords Versuchen über die Zerspaltbarkeit des Stickstoffkerns.* Die Frage der Ganzzahligkeit der Atomgewichte u. der Beständigkeit der Kerne läßt sich mit Hilfe des Satzes der Relativitätstheorie angreifen, nach dem jeder Energie M. zuzuschreiben ist. Die Anwendung der Betrachtungen macht die Beständigkeit des He-Kerns verständlich und läßt die Unbeständigkeit des N-Kerns jedenfalls als erklärlich erscheinen. Vf. schlägt bei O_2 eine Deutung der weitreichenden Strahlen als He-α-Strahlen vor. (Naturwissenschaften **8**. 181 bis 186. 5/3. München.) Byk.

T. R. Merton, *Über das sekundäre Spektrum des Wasserstoffs.* Das sekundäre Spektrum des H_2 ist im Gegensatz zu dem Balmerschen Spektrum kompliziert u. einer theoretischen Behandlung bisher nicht zugänglich. Vf. stellte sich die Aufgabe, das sekundäre Spektrum in Liniengruppen aufzulösen, die unter verschiedenen physikalischen Bedingungen ein ähnliches Verhalten zeigten. Dazu wurde zunächst der Einfluß studiert, den eine Änderung des Druckes in der Entladungsröhre auf die relative Intensität der Linien ausübte. Der Vers. zeigte, daß die sogenannten Fulcherschen Banden bei niedrigen Drucken relativ heller werden, und daß eine deutliche Verlängerung der Linien im Spektralgebiet 5700—5000 eintritt. In dem brechbareren Teile des Spektrums dagegen tritt keine merkliche Änderung der relativen Intensitäten der Linien ein, aber das kontinuierliche Spektrum wird bei niedrigem Druck lichtschwächer. Mischt man H_2 von einem Partialdruck von weniger als 1 mm He von etwa 40 mm Druck bei, so unterscheidet sich das H_2-Spektrum wesentlich von demjenigen des reinen H_2. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 382—88. 2/1. 1920. [15/8. 1919.].) Byk.

T. R. Merton, *Über die Spektra von Isotopen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 382; vorst. Ref.) Zum Zweck der Vergleichung der Spektra der Isotopen wurden die beiden Interferenzfransen, wie ein Stufengitter von Fabry u. Pérot sie lieferte, photographiert u. mikrometrisch ausgemessen. Als Hauptfehlerquelle kommt dabei der Einfluß der Temp. in Betracht. Dieser kann eliminiert werden, indem man statt der reinen Isotopen Legierungen derselben mit Cd untersucht und die Ausmessung der Interferenzfransen gegen eine Cd-Linie vornimmt. Bei dieser Differenz fallen dann die Temperatureinflüsse heraus. Es wurden die folgenden Materialien untersucht. Gewöhnliches *Pb.* Eine Probe davon wurde mit $4^1/_2$ Tln. Cd geschmolzen. Pb aus Radium, in der gleichen Weise mit Cd legiert. Das Material stammte aus Rückständen von Joachimsthaler Pechblende und war nach spektroskopischer Unters. vollständig rein. Pb aus Th. Die Probe stammte von Soddy, der sie aus Ceylonthorit extrahiert hatte, einem Material, das reich an Th ist und nur ungefähr 2% Ur enthält. Gewöhnlichns *Tl.* Eine sehr kleine Menge davon wurde in geschmolzenem Cd gel. Tl aus Pechblenderückständen wurde in unisoliertem Zustand untersucht, da es in einer für eine Isolierung längst nicht ausreichender Menge vorhanden war. Für gewöhnliches Pb wurde eine etwas andere Lage der Linie 4058 Angström als für Pb aus Pechblende gefunden. Die Wellenlänge des letzteren ist etwas größer, als die des ersteren. Die Wellenlängen der Isotopen liegen so in der gleichen Reihenfolge wie ihre At.-Geww., wie es dem Verhalten der Linien in den Vertikalreihen des periodischen Systems entspricht. Wenn auch die Tatsache eines solchen Unterschiedes feststeht, so ist doch seine

Größe noch nicht ganz sichergestellt, weil die Isotopen möglicherweise nicht völlig rein waren. Bei Tl sind wohl wegen der Unreinheit des Materials die Verss. noch nicht entscheidend. Bei Tl tritt auch bei den Isotopen ein Unterschied in der Schärfe der Interferenzfransen hervor. Doch ist nicht sicher, daß es sich hier wirklich um eine Eigentümlichkeit der Isotopen als solche handelt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 388—95. 2/1. 1920. [1/10. 1919.].) Byk.

Fr. Fichter und **Christoph Schölly**, *Das Verhalten von Magnesiumnitrid gegenüber Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.* Die Angabe von Briegleb u. Geuther (Liebigs Ann. **123**. 235), *Magnesiumnitrid* reagiere mit *CO* und CO_2 im Sinne der Gleichungen:

$Mg_3N_2 + 3CO = 3MgO + C_2N_2 + C$ und $2Mg_3N_2 + 3CO_2 = 6MgO + C_2N_2 + C + N_2$, ist unrichtig. — Magnesiumnitrid wurde in einer im Heraeusschen Röhrenofen erhitzten Stahl- oder Nickelröhre aus Mg-Pulver im N-Strom bei 900° dargestellt; das Prod. war 95%ig. Zwecks Prüfung der Einw. von CO_2 auf das Nitrid wurde Mg zuerst im N-Strom auf 900° erhitzt, und der N während des Erkaltens durch CO_2 ersetzt und dann die Temp. auf 1250° gesteigert. Die Rk. ist eine einfache Verbrennung: $Mg_3N_2 + 3CO_2 = 3MgO + 3CO + N_2$. Cyangas oder Cyanid bildet sich nicht. In ähnlicher Weise wurde die Einw. von CO auf das Nitrid geprüft. Die Rk. verläuft langsamer, als die mit CO_2; bei 750° bleibt das Nitrid unangegriffen. Die Rk. entspricht der Gleichung:

$$Mg_3N_2 + 3CO = 3MgO + N_2 + 3C.$$

Es wurde bewiesen, daß Mg_3N_2 bei 1500° unter vermindertem Stickstoffdruck dissoziiert; man darf annehmen, daß die Dissoziation im strömenden CO unterhalb dieser Temp. beginnt, und das erklärt die größere Reaktionsfähigkeit des Mg_3N_2 gegen CO im Vergleich mit Al-Nitrid (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 54; C. **1915**. I. 1151). Insofern konnte die Angabe von Briegleb und Geuther bestätigt werden, als bei Verss. mit CO der Inhalt vorübergehend nach HCN roch. Dieser dürfte aus $Mg(CN)_2$ stammen. (Helv. chim. Acta **3**. 298—304. 15/3. 1920. [30/9. 1919.] Basel, Chem. Anstalt, Anorg. Abt.) Schönfeld.

J. F. Liverseege und **A. W. Knapp**, *Die Einwirkung von Wasser auf Blei.* Während Houston (Moorland Waters in regard to their Action on Lead. Supplements to Reports of Local Gov. Board, 1900—1902) saure WW. zu gleichen Verss. verwendet, benutzten Vff. WW. schwach alkal. Art. Solche WW. lösen nur sehr wenig Pb, haben aber eine kräftige erodierende Wrkg. darauf, die auf der Wrkg. des O in Ggw. von W. beruht. Die untersuchten WW. hatten eine Alkalität entsprechend etwa 0,3 Tln. $CaCO_3$ auf 100000 Tle. Die Schwankungen im O-Gehalt eines W., wie sie natürlich vorkommen, sind ohne wahrnehmbare Wrkg. auf die Erosion, ebenso Schwankung der Menge des W. Mit zunehmender Tiefe nimmt die erodierende Wrkg. ab. Die Schnelligkeit der Erosion nimmt mit der Zeit ab. Bei unbehandeltem W. hängt die Menge des erodierten Pb unmittelbar von der Oberfläche des der Erosion ausgesetzten Pb ab. Schwankungen im Gehalt an CO_2, wie sie natürlich im W. vorkommen, hindern die Erosion nicht. Erosion tritt scharf nur in W. ohne Gehalt an CO_2 ein; 1—2% CO_2 dagegen verursachen einen plötzlichen Umschlag von Erosion in Pb-Löslichkeit. CO_2 löst Pb schneller in Ggw. von O. Neben O ist die Alkalinität die hauptsächliche Ursache für den Betrag der Erosion, deren Art im besonderen von der Alkalinität des W. abhängt. Zugabe geringer Mengen $Ca(OH)_2$, Ca-Carbonat oder Ca-Dicarbonat oder von $KMnO_4$ beeinträchtigt die Erosion. Ca-Dicarbonat ist der wirksamste Schutz gegen Erosion; es genügen zu deren Verhinderung bereits 2 Tle. Dicarbonat in 100000 Tln. Erosion geht auch bei Abwesenheit von Bakterien vor sich. Nach 6-stdg. Einw. des W. auf Pb sind nicht alle Bakterien getötet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**. T. 27—33. 16/2. 1920. [11/12.* 1919].) Rühle.

Erich Müller und **Alfred Riedel**, *Über den Einfluß verschiedener Metalle auf die Zersetzung des Natriumamalgams durch Wasser.* Während reines Na-Amalgam gegen reines W. beständig ist, wird es bei Berührung mit Eisen stark zersetzt. Noch stärker wird die Zers. durch geringe Mengen der Legierungen des Fe mit Mo, Vd, W, Cr u. Ta beschleunigt. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Wrkg. dieser Katalysatoren dadurch zustande kommt, daß sich etwas von dem Metall löst und aus dieser Lsg. wieder auf dem Amalgam niederschlägt. Vielleicht läßt sich die Anwendung dieser Katalysatoren bei dem Quecksilberverf. der Chloralkalielektrolyse durchführen. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 104—9. 1/3. [12/1.].) J. Meyer.

D. Organische Chemie.

George S. Jamieson und **Edgar T. Wherry**, *Methyl- und Äthylammoniumquecksilberjodide: Herstellung, Krystallographie und optische Eigenschaften.* Die Verbb. sind erhalten durch Zugabe von Kaliumquecksilberjodid (Mayers Reagens: 45 g HgJ_2 + 33 g KJ zu 100 ccm in W. gel.) zu wss. Lsgg. der Amine, die mit HCl angesäuert sind. *Dimethylammoniumquecksilberjodid*, $(CH_3)_2NH\cdot HJ\cdot HgJ_2$. Krystalle, F. 122°, ll. in Aceton und A., fast unl. in Ä. und Chlf., wahrscheinlich monokline Pyramiden, a : b : c = 0,9687 : 1 : 1,3408; β = 78° 20′. U. Mk. ist die Doppelbrechung äußerst stark. — *Trimethylammoniumquecksilberjodid*, $(CH_3)_3N\cdot HJ\cdot HgJ_2$, gelbe Prismen aus A., F. 136°. Aus Aceton mit 3 Tln. Chlf. nadelartige, rhombisch perihexagonale Prismen, a : b : c = 1,7262 : 1 : 0,9569. Die Auslöschung ist parallel. — *Diäthylammoniumquecksilberjodid*, $(C_2H_5)_2NH\cdot HJ\cdot HgJ_2$. F. 114°. Aus Aceton mit Chlf. ausgefällte, rhombisch-pericubische Krystalle, a : b : c = 1,1572 : 1 : 0,9102. U. Mk. ist die Doppelbrechung sehr stark, die Auslöschung symmetrisch. Weniger als 4 mg des Amins im ccm lassen sich mit dem Mayerschen Reagens nicht nachweisen. — *Triäthylammoniumquecksilberjodid*, $(C_2H_5)_3N\cdot HJ\cdot HgJ_2$, kleine, monokline, peritetragonale Krystalle, F. 77—78°. Ll. in A. und Aceton, unl. in Chlf. und Ä. a : b : c = 1,15 : 1 : 1,08. β = 62° 30′. U. Mk. ist die Doppelbrechung stark. — *Tetramethylammoniumquecksilberjodid*, $(CH_3)_4NJ\cdot HgJ_2$, rhombische, perihexagonale Nadeln. a : b : c = 0,59 : 1 : 0,52. U. Mk. ist die Doppelbrechung stark, die Auslöschung parallel. — *Tetraäthylammoniumquecksilberjodid*, $(C_2H_5)_4NJ\cdot HgJ_2$, tafelförmige Krystalle, vermischt mit wenig prismatischen, tetragonalen Krystallen. a : c = 1 : 1,1577. U. Mk. verhalten sich die Platten praktisch isotrop. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 136—45. Januar 1920. [22/10. 1919.] Washington, U.S. Dept. of Agriculture.) Steinhorst.

Charles Moureu und **Adolphe Lepape**, *Über die Stabilisierung des Acroleins. II. Empirisches Stabilisierungsverfahren.* (I. Mitteilung s. Moureu u. Dufraisse, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 621; C. **1920**. I. 196.) Die bei der Darst. des Acroleins aus Glycerin entstehenden Nebenprodd. verhindern teils eine Umwandlung in Disacryl, teils befördern sie die B. von „l. Harz". Haltbare Acroleinpräparate (Kontrolle durch Messung der D.!) werden erhalten, wenn man die bei 70° kondensierbaren Prodd. abtrennt und das Destillat mit 10% des Gewichts an $NaHCO_3$ schüttelt, wodurch ein Gehalt von ca. 3% stabilisierenden Verunreinigungen erhalten bleibt und schädliche Beimengungen entfernt werden. Das so gereinigte Acrolein ist vor Licht, Luft und Tempp. über 30° zu schützen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 705—8. 27/10. 1919.) Richter.

Charles Moureu und **Adolphe Lepape**, *Über die Stabilisierung des Acroleins. III. Darstellung des Acroleins.* (II. Mitteilung s. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 705; vorst. Ref.) Zur Darst. größerer Mengen von Acrolein erhitzt man einen Brei von 2 kg $KHSO_4$, 0,4 kg K_2SO_4 und 0,6 kg Glycerin von 28° Bé. unter Rühren auf 195° und trennt in einem vorgeschalteten Kühler und einem erhitzten Ballon

alle oberhalb 70° kondensierbaren Prodd. ab. Man setzt die Operation unter zeitweiliger Erneuerung des verbrauchten Glycerins fort, bis die Ausbeute an Acrolein merklich zu sinken beginnt. Man gewinnt so in 10 Stdn. aus 10—12 kg Glycerin 4—5 kg rohes, beständiges Acrolein. Ausbeute an Reinprod. 66%. Die angeführten Zahlen erweisen die Ausführbarkeit des Verf. im Großen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 885—89. 17/11. 1919.) RICHTER.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und **Paul Robin**, *Über die Stabilisierung des Acroleins. IV. Untersuchung der Verbindungen, die gegen die Bildung von Disacryl stabilisieren.* (III. Mitteilung s. MOUREU und LEPAPE, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 885; vorst. Ref.) Durch fraktionierte Dest. bei mit einem Differentialmanometer sorgfältig konstant gehaltenem Druck und durch gleichzeitige Verfolgung der Änderung von D. und Brechungsindex gelang die Isolierung von folgenden Individuen mit stabilisierenden Eigenschaften: Öl, $Kp._{13}$ 55—60°, n_D^{20} = 1,4624, $D.^{20}$ 1,060. Öl, $Kp._{13}$ 60—62°, n_D^{20} = 1,4592, $D.^{20}$ 1,28. Öl, $Kp._{18}$ 73—75°, $D.^{20}$ 1,1472. Krystalle, F. 103—106°, aus einem Öl vom $Kp._{3-4}$ 80—85° u. n_D^{20} = 1,5334. Semicarbazon der Verb. vom F. 103°, in sd. A. wl. Schuppen, F. 315°. Öl, $Kp._3$ 80—81°, das mit Semicarbazid in h. A. l. Krystalle vom F. 285° und mit Hydroxylamin Krystalle vom F. 133—135° liefert. Öl vom gleichen Kp., das nicht mit Semicarbazid u. Hydroxylamin reagiert. Öl, n_D^{20} = 1,5077. Öl, n_D^{20} = 1,5530. Gemenge von flüchtigen Säuren, in dem mit großer Wahrscheinlichkeit Buttersäuren, Valeriansäuren und Capronsäuren enthalten sind. Von bekannten Verbb. wurden *Phenol* und *Benzoesäure* isoliert. Alle untersuchten Verbb. vermögen die B. von Disacryl nicht zu verhindern, sondern nur zu verzögern. Die Wrkg. von 1—2% Benzoesäure vermag die Abscheidung von Disacryl um 6 Monate aufzuhalten, jedoch ist die Wrkg. nicht immer konstant. Andere Säuren zeigen diese stabilisierende Wrkg. nicht, sondern beschleunigen die Umwandlung bisweilen. Phenol ist in Dosen von mehr als 1% ein guter Stabilisator. Die übrigen bei der Darst. des Acroleins entstehenden Phenole wurden nicht untersucht, da alle Phenole stabilisierend wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1068—72. 8/12. 1919.) RICHTER.

Charles Moureu, Charles Dufraisse, Paul Robin und **Jean Pougnet**, *Über die Stabilisierung des Acroleins. V. Stabilisierende Wirkung der Verbindungen mit Phenolfunktion.* (IV. Mitteilung siehe MOUREU, DUFRAISSE und ROBIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1068; vorst. Ref.) Als gute Stabilisatoren erwiesen sich *Phenol*, *o-*, *m-*, *p-Kresol*, *Carvacrol*, *α-* und *β-Naphthol*, *Brenzcatechin*, *Homobrenzcatechin*, *Resorcin*, *Orcin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *Phloroglucin* in Mengen von 1—2%. Polyphenole wirken stärker, außer wenn die OH-Gruppen sich in m-Stellung befinden. Die Wrkg. der Phenolcarbonsäuren steht zwischen der der Benzoesäure und der der entsprechenden Phenole. Verss. an *Anisol*, *Aspirin*, *Cumarin*, *Guajacol*, *Veratrol*, *Brenzcatechindiacetat* und *Pyrogalloltriacetat* zeigten, daß Ätherifizierung und Veresterung der Phenole die stabilisierende Wrkg. aufhebt. Besondere Unterss. an Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Gallussäure ergaben, daß sie noch in Mengen von 0,025% eine länger als 6 Monate währende Stabilisierung bewirken. Alle Phenole verlangsamen die Wrkg. der Wärme und des Lichtes. Für die vier letztgenannten Phenole wurde überdies durch genaue dilatometrische Beobachtungen nachgewiesen, daß sie keine nennenswerte B. von „l. Harz" hervorrufen. In größeren Mengen (10—40%) bewirken sie allmählich eine Veränderung des Acroleins. Ausführliche Zahlenangaben s. im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 26—31. 5/1.) RICHTER.

Helmuth Scheibler und **Julius Voß**, *Über β-Alkylmercaptocrotonsäureester.* Vertreter dieser Körperklasse werden erhalten durch Umsetzung der in Ä. gelösten beiden isomeren *β*-Chlorcrotonsäureester mit Natriummercaptiden oder durch Einw.

dieser Ester auf die alkoh. Lsgg. der Mercaptide. Ein Überschuß an Na-Methylat oder -äthylat muß vermieden werden. Im Gegensatz zu den freien Säuren, wo die Isoform die beständigere ist, wird bei den Estern die B. der n. Form bevorzugt. β-Chlor-n-crotonsäureester bildet nur einen Alkylmercaptoester, während die Isoform zwei Derivate liefert. Die Umlagerungen der unbeständigeren Form in die beständige vollzieht sich bei den Methylestern viel leichter als bei den Äthylestern. Es wird nur eine Form des β-Benzylmercaptocrotonsäuremethylesters erhalten. β-Chlor-i-crotonsäureäthylester liefert dagegen zwei isomere β-Benzylmercaptocrotonsäureäthylester; β-Chlor-n-crotonsäureäthylester nur eine Form. Außer der Carbalkoxylgruppe scheint aber auch das zur Umsetzung verwandte Mercaptan für das Auftreten der Umlagerung von Bedeutung zu sein. β-Chlor-i-crotonsäuremethylester liefert mit Äthylmercaptan zwei isomere Äthylmercaptoverbb., während mit Benzylmercaptan nur ein Derivat entsteht.

Experimetelles. Darst. der *Methyl- u. Äthylester der beiden isomeren β-Chlorcrotonsäuren*, $C_{12}H_{14}O_2S$, aus den Säurechloriden u. Alkoholen (höhere Ausbeuten). — *Benzylmercapto-n-crotonsäuremethylester*, aus Chlor-i-crotonsäuremethylester oder der n. Form u. Natriumbenzylmercaptid in CH_3OH oder durch Umsetzung der mit Thionylchlorid in die entsprechenden Säurechloride übergeführten isomeren β-Benzylmercaptocrotonsäuren mit CH_3OH. Weiße, rhombische Blättchen aus Ä. und Methylalkohol, F. 69—70°, ll. in w. Ä., Methylalkohol, A., Bzl., Bzn., Lg., Essigester, Chlf. u. CS_2. Addiert Br in CS_2-Lsg. unter Entfärbung. Durch Säuren und Alkalien erfolgt Hydrolyse unter B. von Benzylmercaptan. — *β-Benzylmercapto-i-crotonsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_2S$, aus Chlor-i-crotonsäureäthylester u. Natriumbenzylmercaptid oder aus dem bei der Darst. der beiden Chlorcrotonsäuren nebenbei erhaltenen Estergemisch mit alkoholfreiem Natriummercaptid in äth. Lsg. Beide Formen wurden erhalten. Die Isoform ist ein zähes, gelbes Öl vom $Kp._{15}$ 204—205° mit schwachem, widerlichem, anhaftendem Geruch. Ll. in Ä., Bzn., Bzl., Toluol, Lg., Chlf., CCl_4, CH_3OH, A. u. h. 50%ig. A.; flüchtig mit Wasserdämpfen, addiert Br. Wird durch Alkalien oder Säuren gespalten unter B. von Benzylmercaptan. — *β-Benzylmercapto-n-crotonsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_2S$. Darst. analog der des Methylesters. Sechseckige Tafeln oder rhombische Krystalle vom F. 64,5°, ll. in A., Methylalkohol, Bzn., Lg., PAe., Chlf., CCl_4, Essigester, Bzl., Toluol, Xylol und 50%ig. h. A. Addiert Br und spaltet sich mit Säuren und Alkalien. — *β-Äthylmercaptocrotonsäuremethylester*, $C_7H_{12}O_2S$, aus β-Chlorcrotonsäuremethylester u. Natriumäthylmercaptid in CH_3OH; farblose, ziemlich wenig bewegliche Fl. von schwachem, widerlichem, anhaftendem Geruch. $Kp._{14}$ des Reaktionsprod. lag zwischen 116 u. 132°, ein Zeichen, daß ein Gemisch isomerer Formen entstanden ist. Ll. und in jedem Verhältnis mischbar mit Bzl., Bzn., Lg., Ä. und A. Gegen Säuren und Alkalien weniger empfindlich als die entsprechende Benzylverb. — *β-Äthylmercaptocrotonsäureäthylester*, $C_8H_{14}O_2S$, durch Einw. von Natriumäthylmercaptid in alkoh. Lsg. auf ein Gemisch der beiden isomeren Chlorcrotonsäureester. Das Reaktionsprod. ließ sich bei der Dest. unter vermindertem Druck in drei Fraktionen zerlegen. Die erste vom $Kp._{16}$ 127—129° besteht wahrscheinlich aus der Isoverb., $Kp._{760}$ 232—236°. Farblose Fl. von schwachem, unangenehmem Geruch; in jedem Verhältnis mischbar mit Bzl., Bzn., Lg., Ä., A. u. Toluol. Die dritte Fraktion vom $Kp._{16}$ 139—141° enthält die n. Verb. und hat dieselben Eigenschaften wie die isomere Form. Dest. unter gewöhnlichem Druck nicht möglich infolge Zers. der Verb. unter Abspaltung von Äthylmercaptan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 379—88. 13/3. [19/1.] Berlin, Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) Wege.

G. W. Clough, *Über die Waldensche Umkehrung.* Entgegnung an Karrer u. Kaase (s. Helv. chim. Acta **2**. 436; C. **1920**. I. 366). (Helv. chim. Acta **3**. 233 bis 235. 15/3. Manchester.) Schönfeld.

M. Jacoby, W. v. Kaufmann, A. Lewite und **H. Sallinger**, *Über die angebliche Spaltung der Stärke durch Formaldehyd.* Gegenüber den Angaben von G. WOKER und H. MAGGI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1594; C. **1919**. III. 780) weisen Vff. daraufhin, daß die genannten Autoren mit saurem Formaldehyd gearbeitet haben, was aus ihren Angaben hervorgeht. Es wird darauf hingewiesen, daß die Änderungen der Jodfärbung beim Stehen von Formaldehyd-Stärkemischungen auch mit völlig reinem Aldehyd eintritt, also keine Funktion beigemengter Säure darstellt. Im Gegensatz zu den Angaben von WOKER konnte mit dem käuflichen sauren Formaldehyd die Spaltung nicht erreicht werden. Der von WOKER gemachte Einwand, daß beim Stehen von Formaldehyd-Stärkemischungen bei erhöhter Temp. (37°) eine „Maskierung" des durch die diastatische Wrkg. des Formaldehyds auf Stärke angeblich gebildeten Zuckers einträte, wird durch neuere Vers. entkräftet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 681—85. [23/2].) JOACHIMOGLU.

A. Fernau, *Über Wirkungen der Radiumstrahlung auf Rohrzucker und Agar.* Die durch durchdringende Ra-Strahlung bewirkte Inversion von Rohrzuckerlsg. scheint eine primäre, nicht durch vorangehende B. von H_2O_2 u. dadurch bedingte B. von Säure verursachte Wrkg. zu sein, da sie in gleicher Weise auch bei Ggw. von Platinmohr und in alkal. Lsg. eintritt. — Agar wird durch die Strahlung schnell unter B. reduzierender Zucker hydrolysiert. (Biochem. Ztschr. **102**. 246—50. 28/2. 1920. [15/11. 1919]. Wien, Allg. Krankenhaus, Radiumstation.) SPIEGEL.

C.-E. Guye und **P. Mercier**, *Untersuchungen über das disruptive Potential in Kohlensäure bei hohen Drucken.* (Vgl. GUYE u. STANCESCU, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **43**. 131; C. **1917**. II. 50.) Bei Wiederaufnahme der Verss. von GUYE und STANCESCU wurde die Versuchsanordnung wesentlich verfeinert. Der Entladungsraum wurde so konstruiert, daß er die Benutzung von Elektroden verschiedener Form auch von größeren Ausmaßen gestattete. Der Parallelismus der Elektroden, die Messung und Kontrolle ihres Abstandes wurde verbessert. Die genaue Druckmessung machte Manometer von großer Empfindlichkeit erforderlich, und die Messung der D. des CO_2 als Funktion des Druckes war Gegenstand einer besonderen Studie. Bei dieser genaueren Unters. erwies sich das Gesetz von PASCHEN nicht in dem gleichen Umfang als zutreffend wie bei der früheren nicht so genauen Unters. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **2**. 30—49. Januar-Februar.) BYK.

André Kling, D. Florentin, A. Lassieur und **R. Schmutz**, *Beitrag zur Kenntnis der chlorierten Chlorameisensäuremethylester.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1920**. I. 417.) Nachzutragen ist folgendes: *Chlorameisensäuremonochlormethylester.* $Kp._{760}$ 106,5—107°. Wird durch NaJ bei 90—100° unter B. von CO u. CO_2 zers. — *Chlorameisensäuredichlormethylester.* Durch Chlorierung von Chlorameisensäuremethylester bis D. 1,60 wurde ein untrennbares Gemisch von etwa 88% Dichlorester und 12% Monochlorester vom $Kp._{50}$ 40—41° u. $Kp._{760}$ 110—110,5° erhalten. Ein reines Produkt wurde aus einer deutschen Gasgranate isoliert und verdankt seinen Ursprung wahrscheinlich einer direkten Synthese aus $COCl_2$, CO und HCl in Ggw. eines Katalysators. $Kp._{760}$ 110—111°. Liefert mit NaJ in der Wärme CO, J und HJ. Wird durch $FeCl_3$ oder $AlCl_3$ langsam bei Zimmertemp., rasch bei 80° zu CO_2, CO, $COCl_2$ und Chlf. zers. Mit Anilin in W. oder Bzl. entstehen *symm. Diphenylharnstoff* und Formanilid. — *Perchlormethylformiat.* Die Rk. mit überschüssigem Anilin in wss. Lsg. ist quantitativ. Bei unzureichenden Mengen Anilin entstehen *Phenylisocyanat* u. *Phenylcarbamidsäurechlorid.* (Ann. de Chimie [9] **13**. 44—59. Januar-Februar.) RICHTER.

André Kling, D. Florentin und **E. Jacob**, *Darstellung der chlorierten Methylcarbonate.* (Vgl. KLING, FLORENTIN, LASSIEUR. SCHMUTZ, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1046. 1166; C. **1920**. I. 417; GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, C. r. d.

l'Acad. des sciences **169**. 1074. 1143; C. **1920**. I. 417. 418). Durch direkte Chlorierung von Methylcarbonat im Licht einer Halbwattlampe wurden erhalten: *Chlormethylcarbonat*, *symm. Dichlormethylcarbonat*, *1,1,2-Trichlormethylcarbonat*, *symm. Tetrachlormethylcarbonat*, *Pentachlormethylcarbonat* u. *Hexachlormethylcarbonat*. *Unsymm. Dichlormethylcarbonat* wurde aus Chlorameisensäuredichlormethylester und CH_3OH, *1,1,1-Trichlormethylcarbonat* analog aus Chlorameisensäuretrichlormethylester dargestellt. — *1,1,1,2-Tetrachlormethylcarbonat* entsteht bei der Chlorierung von *1,1,1-Trichlormethylcarbonat*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 111—13. 12/1.) RICHTER.

André Kling, **D. Florentin** und **E. Jacob**, *Eigenschaften der chlorierten Methylcarbonate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 111; vorst. Ref.) *Monochlormethylcarbonat*, $CH_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$, Kp_{760} 139—140°, Kp_{50} 67°, $D.^{15}$ 1,303. Reinheitsgrad 98,5%. — *Symm. Dichlormethylcarbonat*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$. Kp_{760} 176°, Kp_{50} 99°, $D.^{15}$ 1,480. Reinheitsgrad 85%. — *Asymm. Dichlormethylcarbonat*, $CH_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CHCl_2$. Kp_{760} 147°, Kp_{50} 72°, $D.^{15}$ 1,421. Reinheitsgrad 100%. — *1,1,2-Trichlormethylcarbonat*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CHCl_2$. Kp_{760} 178°, Kp_{50} 102°, $D.^{15}$ 1,562. Reinheitsgrad 93%. — *1,1,1-Trichlormethylcarbonat*, $CH_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CCl_3$. Bei —70° viscos. Kp_{760} 165°, Kp_{50} 86°, $D.^{15}$ 1,535. Reinheitsgrad 97,5%. — *Symm. Tetrachlormethylcarbonat*, $Cl_2CH \cdot O \cdot CO_2 \cdot CHCl_2$. Viscos bei —40°. Kp_{760} 182—183°, Kp_{50} 105—106°, $D.^{15}$ 1,618. Reinheitsgrad 68—80%. — *1,1,1,2-Tetrachlormethylcarbonat*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CCl_3$. Viscos bei —70°. Zers. sich bei ca. 150°. Kp_{50} 110°, $D.^{15}$ 1,631. Reinheitsgrad 91%. — *Pentachlormethylcarbonat*, $Cl_2CH \cdot O \cdot CO_2 \cdot CCl_3$. Viscos bei —30°. Kp_{760} 196° unter geringer Zers.; Kp_{50} 115°, $D.^{15}$ 1,686. Reinheitsgrad 95%. — *Hexachlormethylcarbonat*, $Cl_3C \cdot O \cdot CO_2 \cdot CCl_3$. F. 78°, Kp_{760} 203° unter geringer Zers.; Kp_{50} 124°. Verhält sich wie trimolekulares Phosgen („*Triphosgen*"). Der Reinheitsgrad dieser Verbb. wurde durch Hydrolyse festgestellt, die nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$\text{I.}\quad HO \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl + H_2O = HCHO + CO_2 + HCl + H_2O,$$
$$\text{II.}\quad HO \cdot CO_2 \cdot CHCl_2 + H_2O = CO + CO_2 + 2HCl + H_2O,$$
$$\text{III.}\quad 2HO \cdot CO_2 \cdot CCl_3 + 3H_2O = 3CO_2 + CO_2 + 6HCl + H_2O.$$

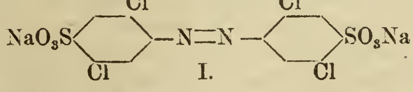
(Vgl. auch DELÉPINE, Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 39; C. **1920**. II. 581.) Die Verbb. mit der Gruppe $O \cdot CCl_3$ zeichnen sich nach MAYER durch besondere Giftigkeit aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 234—36. 26/1.) RICHTER.

Mary Rising, *Die Herstellung von p-Ureidophenylacetylharnstoff und verwandter Verbindungen* ist in der Erwartung, daß dieselben als Hypnotica verwendet werden können, durchgeführt worden. *p-Aminophenylessigsäuremethylester*, $C_9H_{11}O_2N$ = $p\text{-}NH_2C_6H_4CH_2COOCH_3$. Aus 112 g absol. CH_3OH und 6 g W. und 28 g p-Aminobenzylcyanid durch Einleiten von HCl. Das zuerst entstehende Hydrochlorid durch Schütteln desselben (3 g) mit 60 ccm absol. A. + Ä. (1 + 4) und Eindampfen im Vakuum auf die Hälfte gereinigt. Der freie Ester durch Einw. von $NaHCO_3$ auf die wss. Lsg. des Chlorhydrats erhalten. Kp_{17} 140—150°. — *p-Ureidobenzylcyanid*, $C_9H_9N_3O$ = $p\text{-}NH_2CONHC_6H_4CH_2CN$. Man löst 13 g p-Aminobenzylcyanidhydrochlorid (hergestellt durch Einleiten von HCl in die absol. äth. Lsg. des Cyanids) in 75 ccm W. u. versetzt mit KCNO (7 g Theorie + 1/3 Überschuß in 24 ccm W.). F. 170,5°, aus A. — *p-Ureidophenylessigsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $p\text{-}NH_2CO \cdot NHC_6H_4CH_2COOCH_3$. B. durch HCl-Esterifizierung von 7 g des vorstehenden Cyanids in 42 g absol. CH_3OH und 2 g W. oder durch Einw. von KCNO (4,2 g Theorie + 1/3 Überschuß in 10 ccm W.) auf 6 g p-Aminophenylessigsäuremethylesterhydrochlorid in 48 ccm W. Aus A. mit viel Ä. ausfällbar, weiße Nadeln, F. 131—132°. — *p-Ureidophenylessigsäure*, $C_9H_{10}O_3N_2$ = $p\text{-}NH_2CONHC_6H_4CH_2COOH$. B. durch Hydrolyse des vorstehenden Esters. F. aus A. 184—185° (unter Zers.). TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2121) gibt den F. zu 174° an.

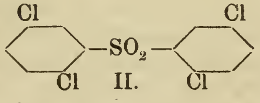
p-Nitrophenylessigsäure, hergestellt nach GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**.

834) hat den F. 151° (Gabriel 151,5—152°). — *p-Nitrophenylacetylchlorid.* Herst. nach Wedekind (Liebigs Ann. **378**. 289; C. **1911**. I. 662). F. 42—45° (Wedekind 47°). — *p-Nitrophenylacetylharnstoff*, $C_9H_9O_4N_3$ = p-$NO_2C_6H_4CH_2CONHCO \cdot NH_2$. B. aus dem vorstehenden Chlorid und Harnstoff in Bzl. (vgl. Jacobs und Heidelberger, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2418; C. **1918**. I. 436). Aus h. Eg. oder Amylalkohol. F. 237—239°. Jacobs und Heidelberger geben den F. zu 250—252° an. — *p-Aminophenylacetylharnstoff*, $C_9H_{11}O_2N_3$ = p $NH_2C_6H_4CH_2CO \cdot NHCONH_2$. Zu 60 ccm mit HCl gesättigtem Eg. werden (3 Mol. + 50% Überschuß) 11,6 g 85%ig. $SnCl_2$ unter gelindem Erwärmen bis zur Lsg. gegeben. In die abgekühlte Lsg. wird nach Zusatz von 2 g p-Nitrophenylacetylharnstoff unter starkem Rühren HCl ½ Stde. eingeleitet. Zinnsalz wird in W. gel. und mit HCl versetzt, bis Methylviolett eine blaugrüne Färbung ergibt. Das durch H_2S erhaltene Sulfid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 45° eingeengt. Durch Zusatz von NH_3 weiße Nadeln; zers. sich bei 192—193°; l. in h. W. — *p-Ureidophenylacetylharnstoff*, $C_{10}H_{12}O_3N_4$ = p-$NH_2CONHC_6H_4CH_2CONHCONH_2$. Das Hydrochlorid des p-Aminophenylacetylharnstoffs, erhalten aus 0,5 g Base und 2,57 ccm n. HCl wird mit 0,28 g KCNO (1 Mol. + ⅓ Überschuß) in 10 ccm W. versetzt. Aus h. W., in welchem sie ll. ist, wird die Verb. rein erhalten. — *α-Phenylbutyronitril*, $C_{10}H_{11}N$ = $CH_3CH_2CH(C_6H_5)CN$. 12 g Benzylcyanid läßt man langsam in eine Suspension von 2,4 g feinem Na-Draht in 40 ccm absol. Ä. tropfen. Die Rk. wird durch wenig A. eingeleitet. Nach 1-stdg. Rk. wird ½ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Lsg. wird mit 16 g Äthyljodid versetzt. $Kp._{10}$ 70 bis 105°. Bei Verwendung von Natriumamid (vgl. Bodroux, Bull. Soc. Chim. de France [7] **4**. 666; C. **1910**. II. 972) ist die Ausbeute eine bessere. Das erhaltene Prod. ist ein Gemisch von Benzylcyanid und α-Phenylbutyronitril, durch Fraktionierung lassen sich die beiden Verbb. nicht trennen. Zur Best. des Gehaltes werden 10 g des Destillats ($Kp._{12}$ 108—118°) mit 15 g KOH in 60 g A. 8 Stdn. gekocht, im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach dem Ansäuern mit Ä. extrahiert. F. der erhaltenen *α-Phenylbuttersäure* ist 40—42°. Ausbeute 48%. Verss., Calciumcarbid an Stelle von Na, bezw. Natriumamid zu benutzen, sind fehlgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 128—36. Januar 1920. [20/10. 1919.] Chicago [Illinois], Univ.) Steinhorst.

Joyce H. Crowell und **L. Chas. Raiford**, *Einige Derivate des p-Dichlorbenzols.* Über *2,5-Dichlornitrobenzol*, das *2,5-Dichloranilin* und die Sulfoverb. wird aus *p-Dichlorbenzol* das *2,5-Dichlorchinon*, sowie dessen Hydrochinon erhalten. Das gleiche Chinon wird über die *2,5-Dichlor-4-nitrobenzolsulfosäure* gewonnen. Aus dieser Säure ist das *Na-Salz der 2,2',5,5'-Tetrachlorazobenzol-4,4'-disulfosäure* (I.) hergestellt. Als unl. Nebenprod. wurde bei der Sulfonierung des p-Dichlorbenzols *2,2',5,5'-Tetrachlordiphenylsulfon* (II.) erhalten.



I.



II.

Experimenteller Teil. Das *p-Dichlorbenzol*, weiße Krystalle, F. 53°, war frei von den Isomeren. Die Nitrierung ist nach der etwas geänderten Morganschen Methode (Journ. Chem. Soc. London **81**. 1382; C. **1902**. II. 1188), die Sulfonierung folgendermaßen ausgeführt: Ein Gemisch von 150 g p-Dichlorbenzol und 225 g H_2SO_4 wird unter starkem Rühren auf 140—150° erhitzt. Gießt man das Sulfonierungsprod. in eine gesättigte Salzlsg., so entsteht das *Na-Salz* $C_6H_3Cl_2SO_3 \cdot Na \cdot H_2O$, lange Nadeln oder hexagonale Platten, welche leicht verwittern. — *2,2',5,5'-Tetrachlordiphenylsulfon*, $C_{12}H_6O_2Cl_4S$ (II.). Ausbeute: 30 g aus 150 g Dichlorbenzol, wl. in k. A., löslicher in h. A., hieraus farblose Krystalle, l. in h.

Bzl., unl. in W., F. 179°. — *2,5-Dichlor-4-nitrobenzolsulfosäure*, $C_6H_3O_5NCl_2S$. 75 g 2,5-Dichlorbenzolsulfosäure werden mit einem Gemisch von 54 ccm HNO_3 (D. 1,6) und 32 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) so lange gekocht, bis eine Probe beim Abkühlen krystallisiert. Die gleiche Säure resultiert durch Einkochen eines Gemisches von 35 g Sulfosäure mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,6), gelbe Nadeln, aus W. eine stark hygroskopische M., F. ca. 150°. Es ist außer dem Na-Salz eine Reihe von Salzen der Säure hergestellt. — *K-Salz*, $C_6H_2Cl_2NO_2SO_3K \cdot H_2O$. — *Ammoniumsalz*, $C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2SO_3NH_4$, gelbe Nadeln, ll. in W. — *Ba-Salz*, $(C_6H_2Cl_2NO_2SO_3)_2Ba$. — Das Na-Salz ergibt bei der Reduktion mit Sn + HCl das *Natriumdichlorsulfanilat*, $C_6H_2 \cdot Cl_2NH_2SO_3Na$. Farblose Blättchen. Die wss. Lsg. wird beim Stehen rot. — Das *Acetylderivat*, $C_6H_2Cl_2SO_3NaNHCOCH_3$, Nadeln, ll. in W., die wie Baumwolle aussehen. — Durch Oxydation von 5 g des Na-Dichlorsulfanilats mit 9 g $Na_2Cr_2O_7$ in 35 ccm W. und 14 ccm H_2SO_4 (konz.) in 80 ccm W. unter 10° entsteht *2,5-Dichlorchinon*, aus A. gelbe Nadeln vom F. 160°. Identisch mit dem von Noelting und Kopp (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3513; C. **1905**. II. 1625) beschriebenen Chinon. — *Na-Salz der 2,2',5,5'-Tetrachlorazobenzol-4,4'-disulfosäure*, $C_{12}H_4O_6N_2Cl_4S_2Na_2$ = II. 10 g des Na-Salzes der 2,5-Dichlor-4-nitrobenzolsulfosäure werden mit 1 g NaOH in 10 ccm W. und 15 g Zinkstaub (in 3 Tln. zugesetzt) erwärmt. Aus A. gelbrote Krystalle. Bei der Dehydratisierung wird ein dunkelgraubraunes, amorphes Pulver gebildet, l. in W. mit tiefroter Farbe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 145—52. Januar 1920. [22/10. 1919.] Iowa City State Univ.) Steinhorst.

Marqueyrol und **Carré**, *Einfluß der Sulfonierung des Phenols auf die Ausbeute an Pikrinsäure.* (Vgl. Marqueyrol, Carré u. Loriette, Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 143; C. **1920**. I. 734.) Die Ausbeute hängt von dem Verhältnis ab, in dem sich Phenolsulfosäure und -disulfosäure in dem Sulfonierungsgemisch befinden. Die Menge der Disulfosäure und damit der Pikrinsäure steigt ceteris paribus mit Temp. und Dauer der Sulfonierung und der Konz. der Säure. Maximale Ausbeuten werden durch Erhitzen von 1 Tl. Phenol mit 5 Tln. H_2SO_4 während 30 Min. bis 1 Stde. auf 100° oder in der Praxis durch Eintragen von 50—60° w. Phenol in vorher auf 40—50° erwärmte H_2SO_4 erhalten. In diesem Fall genügt zur Nitrierung eine Temp. von 110°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 195—99. 20/2. 1920. [13/7. 1917.].) Richter.

Marqueyrol und **P. Carré**, *Phenoltrisulfosäure und ihre Überführung in Pikrinsäure.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 195; vorst. Ref.) Phenoltrisulfosäure wurde durch 3-stdg. Erhitzen von 32 g Phenol mit 320 g Oleum von 20% auf 120° in 84%ig. Ausbeute erhalten. Durch Neutralisation mit $BaCO_3$ u. $Ba(OH)_2$ in Ggw. von Methylrot entsteht $Ba_3[C_6H_2(OH)(SO_3)_3]_2 + 2H_2O$. Krystalle. 100 g Lsg. enthalten bei 14° 2,4 g Salz. In Ggw. von Phenolphthalein erhält man $Ba_2C_6H_2(O)(SO_3)_3$ als Krystallpulver. 100 g Lsg. enthalten bei 14° 0,113 g. $C_6H_2(OH)(SO_3Na)_3 + 3H_2O$. Krystalle. Wird erst oberhalb 150° wasserfrei. Aus den Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen, die mit Phenolsulfosäure, -disulfosäure und -trisulfosäure angestellt wurden, ergibt sich, daß die Ionisation von der Mono- zur Trisulfosäure zunimmt. Im Einklang damit steht das Verhalten der drei Säuren gegen Methylrot und Phenolphthalein. — *p-Dioxydiphenylsulfondisulfosäure*, $(SO_3H)(OH)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)(SO_3H)$, die aus *p-Dioxydiphenylsulfon* und Schwefelsäuremonohydrat erhalten wurde u. mit HCl leicht p-Dioxydiphenylsulfon regeneriert, entsteht bei der Sulfurierung des Phenols mit Oleum nicht. Bei der Nitrierung der Trisulfosäure mit 6 Tln. HNO_3 von 40° Bé. bei 110° wurden 90 bis 91% Ausbeute an Pikrinsäure erzielt, während die Disulfosäure ceteris paribus nur 86% lieferte. Die Anhäufung der Sulfogruppen erhöht also die Beständigkeit des Phenols gegen Oxydation. (Bull. Soc. Chim. de Paris [4] **27**. 199—204. 20/2. 1920. [26/4. 1918.].) Richter.

Walter Schoeller, Walter Schrauth und **Richard Hueter**, *Aromatische Quecksilberdicarbonsäureester.* Gewählt wurde die Methode von Pesci (vgl. Gazz. chim. ital. **29**. I. 394; C. **99**. II. 481) über die Sulfide. Statt in wss. Lsg. wurde zwecks Ausschaltung der Hydrolyse die Abspaltung von HgS aus den neutralen Schwefelquecksilberestern durch bloßes Erwärmen der trockenen Substanz herbeizuführen versucht. Dies gelang bei dem *Schwefelquecksilberdibenzoesäureester.* Bei substituierten Benzolsäureestern, z. B. Salicylsäureester und Anthranilsäureester, war die Bindung des Hg im Benzolkern so erheblich gelockert, daß die thermische Zers. der Sulfide nicht mehr quantitativ verläuft; es wurde deshalb die Methode von Pesci (l. c.) mit $Na_2S_2O_3$ angewandt, wobei sich intermediär l. *Thiosulfatquecksilberester* bilden, die dann unter Abspaltung von *Natriumquecksilberthiosulfat* die entsprechenden Quecksilberdicarbonsäureester liefern.

o-Chlorquecksilberbenzoesäuremethylester, $C_8H_7O_2HgCl$, aus Hg-Acetat u. Benzoesäuremethylester, wobei auch ein *Diacetatquecksilberbenzoesäuremethylester* zu entstehen scheint, mit NaCl, Nadeln aus wss. A. oder Essigäther; sintert bei 142° und schm. bei 162°; l. in A., Essigäther und Chlf., wl. in Ä.; kaum l. in PAe. u. W.; Schwefelammonium spaltet erst nach längerem Erwärmen Sulfid ab. HJ zers. die Verb. leicht; $SnCl_2$ reduziert in alkal. Lsg. sofort in der Kälte; mit Alkalien ohne Zers. verseifbar. — *Sulfidquecksilber-o,o'-benzoesäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_4Hg_2S$, aus vorhergehender Verb. mittels einer bei 2° gesättigten CH_3OH-Lsg. von H_2S ($^1/_2$ Mol.); weiß, amorph; kein F., beim Erwärmen langsame Zers.; swl. in A., Essigäther, Aceton, Ä. und PAe.; ll. in Chlf., Bzl. und Anilin; in diesen Lsgg. zersetzt sich jedoch der Körper schon in der Kälte langsam unter Verfärbung; l. in wss. Schwefelnatriumlsg., alkoh. H_2S-Lsg. anscheinend unter B. eines sauren Sulfids, durch Säuren daraus wieder fällbar. — *Quecksilberdi-o,o'-benzoesäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_4Hg$, durch Erwärmen vorhergehender Verb. im Trockenschrank 3 Stdn. auf 120°, 90% Ausbeute. Krystalle aus A. und Ä.; alkal. $SnCl_2$-Lsg. reagiert nicht; l. in CH_3OH und A., Aceton, Essigäther, Chlf. und Bzl.; wl. in PAe. und W.; durch Verseifen wird erhalten die *Quecksilberdi-o,o'-benzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_4Hg$, l. in A., Essigäther, Chlf. und h. W. — *Acetatquecksilbersalicylsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_5Hg$, aus Hg-Acetat und Salicylsäuremethylester aus Eg.; nadelförmige Krystalle; F. bei 202° (korr.); l. in w. CH_3OH und A., Essigäther, Aceton und Chlf.; wl. in PAe. u. W.; in Alkalien l. unter Verseifung; mit wss. NaCl-Lsg. entsteht der *Chlorquecksilbersalicylsäuremethylester*, $C_8H_7O_3HgCl$, l. in A. in anderen organischen Lösungsmitteln, schwerer als das Acetat; in Ammoniumsulfid sind Chlorid und Acetat ziemlich beständig, aber weniger als der entsprechende Benzoesäureester; Halogenwasserstoffsäuren zersetzen sie leicht. — *Sulfidquecksilbersalicylsäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_6Hg_2S$, aus dem Acetat analog dem Benzoesäureester oben; l. in Chlf., Bzl. und Anilin, sowie in verd. wss. Alkalien oder Schwefelalkalien; diese Lsgg. verfärben sich in der Wärme augenblicklich dunkelgelb bis rotgelb; unl. in organischen Lösungsmitteln; kein F.; auch aus dem Chlorid läßt sich das Sulfid gewinnen, doch beschleunigt die dabei freiwerdende HCl seine Zers. — *Quecksilberdisalicylsäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_6Hg$, analog oben durch Erhitzen 6 Stdn. auf 110°; das schwarze Rk.-Prod. wird mit Essigäther extrahiert mit 12% Ausbeute; ll. in CH_3OH u. A., Aceton, Essigäther, Chlf. und Bzl.; wl. in Ä. und PAe.; F. bei 178—180° (korr.). — *Acetatquecksilbersalicylsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_5Hg$, durch Erwärmen von Salicylsäureäthylester mit Hg-Acetat im Glycerinbade auf 180°; umkrystallisiert aus Essigäther-PAe. mit wenig Eg. gibt er sternförmig verwachsene Nadeln vom F. bei 206° (korr.); Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften entsprechen denen des Methylesters. — Das Acetat wird fein gepulvert in gesättigte $Na_2S_2O_3$-Lsg. eingetragen, wobei sich ein amorpher Nd. bildet; durch Extraktion mit h. Aceton werden aus dem Nd. 82% *Quecksilberdisalicylsäureäthylester*, $C_{18}H_{18}O_6Hg$, erhalten;

F. 193° (korr.), Löslichkeit und Eigenschaften entsprechen dem Methylester. — *Quecksilberdianthranilsäuremethylester*, $C_{16}H_{16}O_4N_2Hg$, aus Acetatquecksilberanthranylsäuremethylester (vgl. SCHOELLER, HUETER und FÖRSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1930; C. **1914**. II. 873) mittels $Na_2S_2O_3$ analog oben, gelb gefärbte Nädelchen; ll. in CH_3OH und A., Essigäther, Aceton, Chlf. u. Bzl.; wl. in PAe. u. W.; auch in reinem Zustande schwach gelb; F. bei 196—197° nach geringem Verfärben. — *Quecksilberdi-[p-aminobenzoesäure]-äthylester*, $C_{18}H_{20}O_4N_2Hg$, aus *Chlorquecksilber-p-aminobenzoesäureäthylester* (hergestellt von **E. Liese**) mit $Na_2S_2O_3$ analog oben; gelbliche Nadeln aus Benzol nach Versetzen mit w. PAe.; F. 176° (korr.). Das Hg in den Diestern wurde durch Reduktion mit metallischem Natrium in alkoh. Lösung zu metallischem Hg, das nach dem Trocknen als solches gewogen wurde, bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 634—43. 17/4. [20/2.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

Julius v. Braun und **Ludwig Neumann**, *Bis-Tropasäuren*. (Vgl. MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 252; C. **1918**. I. 526; WISLICENUS, BILHUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1237; C. **1918**. II. 718.) o-, m- und p-Phenylendiessigester werden durch Ameisenester in Ggw. von Na in die entsprechenden Diformylverbb. $C_5H_4[C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ übergeführt, von welchen sich die m- und p-Verb. zu den Bis-Tropasäureestern reduzieren lassen. — *Dienol-Diformyl-p-phenylendiessigsäurediäthylester*, $C_6H_4[C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Aus p-Phenylendiessigsäurediäthylester. Krystallpulver; F. 112—114°: swl. in W., k. in organischen Lösungsmitteln. Zeigt keine Isomerieerscheinungen; wird aus den Lsgg. in verd. Alkalien oder Soda, in welchen er ll. ist, durch Säuren stets in unveränderter Form wieder ausgeschieden; gibt in A. mit $FeCl_3$ eine tiefblauviolette Färbung, die sich beim Stehen nicht verändert und auf Zusatz von Na-Acetat einen rötlichvioletten Ton annimmt. Eine Isomerisierung erfolgt weder beim Stehen bei Zimmertemp., noch beim Schmelzen. Gibt mit Cu-Acetat sofort ein hellgrünes, basisches Cu-Salz. Beim Zusammenbringen des Esters mit Phenylisocyanat entsteht nicht das Bis-Phenylmethan, sondern symm. Diphenylharnstoff, der seine Entstehung einer Wasserabspaltung des Dienols verdankt. — *Benzoylverb.*, F. 186—187°; in Ä. wl. — *Dianilid*, $C_6H_4[C(:CH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]$. Aus der Diformylverb. mit Anilin. Krystallpulver aus A. — *p-Phenylen-bis-tropasäurediäthylester*, $C_6H_4[CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Aus der Diformylverb. in Ä. mit aktiviertem Al. Krystalle aus Ä. + PAe.; F. 65—66°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in PAe. — *p-Phenylen-bis-tropasäure, Bis oxymethyl-p-phenylendiessigsäure*, $C_6H_4[CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H]$. Bei der Verseifung des Diäthylesters mit Barytwasser. Blättchen aus W.; F. 93—94°. — *Diäthylester der m-Phenylendiessigsäure*, $C_{14}H_{18}O_4$, Fl.; Kp.$_{14}$ 196 bis 198°; gibt analog die Diformylverb. als dickes, nicht destillierbares Öl, das sich mit $FeCl_3$ intensiv blauviolett färbt. Sie liefert in Ä. mit Al-Amalgam den öligen Bis-Tropasäureester der m-Reihe, der durch Barytwasser zu der zugehörigen, nicht in krystallisiertem Zustande faßbaren Säure verseift wird. — *dienol-Diformyl-o-phenylendiessigsäurediäthylester*, $C_{16}H_{18}O_6$, analog aus o-Phenylendiessigsäureester. Gelbe Krystalle aus A. + W.; F. 77—78°; ll. in organischen Lösungsmitteln, sowie in verd. Alkalien und in Soda. Gibt in A. mit Cu-Acetat ein moosgrünes Cu-Salz. Gibt mit $FeCl_3$ eine grünblaue Färbung, die auf Zusatz von Na-Acetat in Blaurot übergeht. Isomerisiert sich nicht. Phenylisocyanat wird in Ggw. des Esters in symm. Diphenylharnstoff übergeführt. Die alkal. Lsg. des Esters nimmt mit Benzoylchlorid, zunächst die Färbung einer konz. Permanganatlsg. an und scheidet dann violette amorphe Flocken aus. — *Dianilid*, $C_{28}H_{28}O_4N_2$. Gelbe Krystalle aus Chlf. + A.; F. 200°; ll. in Chlf.; wl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 594—601. 17/4. [11/2.] Berlin, Chem. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) SCHMIDT.

S. Reich † und **N. Y. Chang**, *Über o- und p-Nitro-α-bromzimtsäure*. p-Nitro-

α-bromzimtsäure kann mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, wenn man in dem Verf. von MÜLLER (LIEBIGS Ann. **212**. 122) die alkoh. KOH durch Na-Acetat ersetzt. Man erhält so die beiden stereoisomeren Ester, die durch Verseifung mit H_2SO_4 die beiden isomeren Säuren liefern. Bei der Darst. der o-Verb. erhält man bloß die unbeständige Form (vgl. NAAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 251) des Esters; bei der Verseifung verwandelt sie sich in die stabile Modifikation der Säure. — *p-Nitro-α-bromzimtsäuren.* Die *Äthylester* dieser Säuren werden erhalten durch Erhitzen von p-Nitrophenyldibrompropionsäureäthylester mit geschm. Na-Acetat in absol. A. Durch Umkrystallisieren aus PAe. erhält man lange Nadeln u. kurze Prismen. F. der Prismen 63° (*p-Nitroallo-α-bromzimtsäureäthylester*). F. der Nadeln 93° (*p-Nitro-α-bromzimtsäureester*, stabile Form). Die Ester gehen nach Kochen in Eg.-Lsg. mit konz. H_2SO_4 in die beiden stereoisomeren *p-Nitro-α-bromzimtsäuren* (F. der stabilen Form 205—206°, F. der allo-Form 146°) über. — Erhitzt man die allo-Form der p-Nitrobromzimtsäure mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, so geht sie in die stabile Säure vom F. 205—206° über. — Behandelt man in gleicher Weise o-Nitrophenylbrompropionsäureäthylester, so erhält man den öligen *Äthylester der o-Nitro-allo-α-bromzimtsäure*, der bei Verseifung mit konz. H_2SO_4 und Eg. in die stabile *o-Nitro-α-bromzimtsäure*, F. 212°, übergeht. Diese liefert beim Erhitzen mit A. und H_2SO_4 nicht den ursprünglichen Ester, sondern einen aus Lg. krystallisierenden Ester vom F. 61—62°. — *p-Nitro-α-bromstyrol*; man erhält das eine oder das andere Stereoisomere durch Einw. von Na-Acetat auf p-Nitrophenyldibrompropionsäure, je nachdem, ob in wss. oder in alkoh. Lsg. gearbeitet wird. Erhitzt man in wss. Na-Acetat- oder in Sodalsg., so erhält man gelbe Nadeln (aus A.), F. 123°. In alkoh. Lsg. bilden sich gelbe Nadeln (aus Lg.); F. 45—46°. Beide Stereoisomeren liefern mit Br in CS_2 die Verb. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$, F. 83°. — *o-Nitro-α-bromstyrol*, B. analog aus o-Nitrophenyldibrompropionsäure mit Na-Acetat; in wss. Lsg. gelbe Nadeln, F. 70°; in alkoh. Lsg. ein gelbes Öl. (Helv. chim. Acta **3**. 235—40. 15/3. [26/1.] Genf, Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

S. Reich und **Renée Couchet**, *Einfluß des Gewichtes der Radikale auf die Isomerisation von Äthylenverbindungen.* Es wurden die beiden Modifikationen des *Tribromanilids der α-Bromzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$ u. des *Bromzimtsäureanhydrids*, $(C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot)_2O$, hergestellt und mit den beiden Modifikationen der Bromzimtsäuren und deren Methylester verglichen. — *Tribromanilid der allo-α-Bromzimtsäure*, durch Erwärmen von 20 g allo-*α*-Bromzimtsäure in Ä. mit 1,8 g PCl_5 und Erhitzen des gebildeten Chlorids in Bzl. mit Tribromanilin. Krystalle aus Bzl.; F. 193°. Daneben bildet sich die *Verb.* $C_{24}H_{14}O_2NBr_5 = (C_6H_5 \cdot CH : CBrCO)_2 : N \cdot C_6H_2 \cdot Br_3$, F. 150°. — *Tribromanilid der stabilen α-Bromzimtsäure*, B. analog, Krystalle aus A., F. 150°. Das Anilid der allo-Form in Bzl.-Lsg. geht am Lichte in das stabile Anilid über. Die Isomerisation erfolgt ferner beim Behandeln des allo-Anilids in Chlf. mit einigen Tropfen Br. Ähnlich verhält sich bekanntlich allo-*α*-Bromzimtsäure und ihr Methylester. — *Anhydrid der allo-α-Bromzimtsäure*, durch Erhitzen der Säure mit reinem Essigsäureanhydrid, F. 72°. — *Anhydrid der stabilen α-Bromzimtsäure*, B. analog, Nadeln aus Lg.; F. 100°. Das Anhydrid der allo-Form verwandelt sich bei Belichtung der Bzl.-Lsg. in das stabile Anhydrid. Mit Br konnte die Umwandlung nicht durchgeführt werden. (Helv. chim. Acta **3**. 240—43. 15/3. [26/1.] Genf.) SCHÖNFELD.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. Haehn, Willy Clauß und **Marie Harder**, *Die Melaninzahl der Kartoffel.* Über den wesentlichen Inhalt ist früher (vgl. HAEHN, Biochem. Ztschr. **100**. 122;

C. **1920**. I. 295) berichtet worden. Verschiedene Kartoffelsorten haben charakteristische autolytische Werte; sie verändern sich bei einer halbjährigen Lagerung der Knolle durch Zunahme von Aminosäuren u. Abnahme der Tyrosinase. Die B. des Melanins wird in schwach alkal. Preßsäften bei der Warmlagerung deutlich größer. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **43**. 90—91. 11/3. 104. 1/4. 111—12. 8/4. Berlin, Rohstoffabteilg. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) Rammstedt.

I. K. Greisenegger und **K. Vorbuchner**, *Über Wurzelausscheidungen.* Nach Czapek (Biochemie der Pflanzen, II. Bd., S. 870 ff.) ist die Entscheidung sehr schwierig, ob die von den Wurzeln an das umgebende Medium abgegebenen Stoffe durch Diffusion aus den Wurzelzellen dahin gelangen oder durch Zerfall abgestorbener Pflanzenzellen freigeworden sind. Vff. haben durch Vegetationsverss. mit Zwiebeln (Allium Cepa), die ihre wachsenden Wurzeln in dest. W. aussandten, der Lsg. der Frage näher zu kommen versucht. Die Verss. sind abgebrochen worden, sobald die Zwiebeln die leisesten Zeichen von Erschöpfung erkennen ließen. Die Untersuchungsbefunde lassen erkennen, daß in diesem Sonderfalle ein Auswandern von Stoffen durch Diffusion durch die Zellmembran in das Wachstumssubstrat (destilliertes W.) tatsächlich stattgefunden hat. Die Rk. dieses W. war gegen Lackmus neutral; flüchtige u. nichtflüchtige organische Säuren konnten darin nicht nachgewiesen werden, wohl aber Cl, Fe_2O_3, MgO u. H_2SO_4, K, P_2O_5, Ca, wahrscheinlich Si u. Al. Außerdem waren noch vorhanden CO_2, NH_3, N_2O_3, HNO_3 in Spuren, nicht SO_2 und H_2S. Die in dem W. noch vorhandenen, nicht unbedeutenden Mengen organischer Substanz können zum größten Teil auch nur aus den Pflanzenteilen durch Diffusion gekommen sein. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. **47**. 294—303. Wien, Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) Rühle.

Maurice Bézagu, *Änderungen der Atmung der Zellen des Blattes mit dem Alter.* Nach Verss. des Vfs. wächst die Atmungsintensität der Blattzelle, die in jungen Zellen sehr gering ist, bis zu einem Höchstwert, der dem Augenblick entspricht, wo das Blatt seine volle Entw. erreicht; mit dem Altern des Blattes vermindert sich die Atmungsintensität. Der Atmungsquotient $CO_2 : O_2$ der jungen Blätter ist erst klein, wächst dann sehr rasch bis zu einem Höchstwert u. fällt dann sehr langsam bis zum ausgewachsenen Zustand. Es fällt auch weiter regelmäßig, nachdem das Blatt seine Endgröße erreicht hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 701—2. [20/10.*] 1919.) Kempe.

Henri Coupin, *Über die Bildung von Chlorophyll durch Pflanzen, die einem unterbrochenen Lichte ausgesetzt sind.* Die Zeit, während welcher etiolierte Pflanzen täglich dem Licht ausgesetzt werden müssen, damit Chlorophyll sich gerade bildet, ist nach Verss. des Vfs. sehr verschieden je nach der Pflanzenart. Pflanzenteile mit viel Reservestoffen ergrünen besonders rasch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 403—5. [16/2.*].) Kempe.

P. Guérin und **Ch. Lormand**, *Wirkung des Chlors und verschiedener Dämpfe auf die Pflanzen.* In einer Atmosphäre, die bis 0,5‰ Cl, *Palit*, (*Chlorameisensäurechlormethylester*), *Bromaceton*, *Chlorpikrin* oder *Yperit* (*Dichloräthylsulfid*) enthält, widerstehen die meisten Pflanzen während einer Stde., manchmal auch 2 Stdn. der Wrkg. dieser erstickenden Gase. Sie verlieren ihre Blätter, aber neue erscheinen nach längerer oder kürzerer Zeit, und die Pflanze nimmt schließlich ihr normales Wachstum wieder auf. Die Blätter sterben infolge Plasmolyse, die besonders rasch beim Cl eintritt, ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 401—3. [16/2.*].) Kempe.

S. Metalnikoff, *Immunität der Raupe gegen verschiedene Mikroben.* Die Raupe der Bienenmotte (Galleria melonella) zeigte sich gegen die für höhere Tiere gefährlichsten Infektionserreger mehr oder weniger refraktär, dagegen gegen eine Anzahl saprophytischer oder sonst wenig pathogener Mikroben (Bact. coli, Vibrio Metch-

nikoff, Bac. pyocyaneus, prodigiosus, subtilis, Proteus und Anthracoides) äußerst empfindlich. (C. r. soc. de biologie **83**. 119—21. 7/2.* Inst. PASTEUR, Lab. von Prof. MESNIL.) SPIEGEL.

Hans von Euler und **Ingvar Laurin**, *Zur Kenntnis der Hefe Saccharomyces Thermantitonum.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **97**. 156; C. **1919**. III. 1067). Ein aus dem Berliner Institut für Gärungsgewerbe erhaltener, seit 1905 von der JOHNSONschen Hefe fortgezüchteter Stamm zeigte ganz ähnliche Abweichungen, bzgl. der charakteristischen Temperaturpunkte und -grenzen von den JOHNSONschen Angaben, wie der früher untersuchte aus Kopenhagen. Die Annahme einer Temperaturanpassung wird dadurch bestärkt. (Biochem. Ztschr. **102**. 258 bis 267. 28/2. 1920. [19/11. 1919.] Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) SPIEGEL.

Lemoigne, *Vergärung von Kohlenhydraten unter Bildung von Butylenglykol durch Cholera, choleraähnliche, Diphtherie-, und Pseudodiphtheriebacillen.* Wie andere Bakterien (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 653; C. **1913**. II. 2054) haben auch Cholera- und Diphtheriebacillen die Eigenschaft, Kohlenhydrate unter B. von Butylenglykol zu vergären. (C. r. soc. de biologie **83**. 336—38. 20/3.) JOACHIMOGLU.

C. Gessard, *Technik für Identifizierung der Pyocyaneuskeime.* Vf. beschreibt die Einzelheiten für die Züchtung von Pyocyaneusstämmen, um ihre Zugehörigkeit zu den früher aufgestellten Varietäten und Rassen (vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 795; C. **1919**. III. 686; C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 298; C. **1920**. I. 474) zu ermitteln. (Ann. Inst. Pasteur **34**. 88—97. Febr.) SPIEGEL.

M. Tissier und **A. de Coulon**, *Einwirkung des pathogenen Streptococcus auf das Casein.* Die hämolysierenden Streptokokken bewirken in Milch Gerinnung mit starker Schrumpfung des Gerinnsels. Dabei verschwinden bei Luftzutritt 10—20% der Eiweißstoffe, bei Luftabschluß, wobei die Kokken auch wesentlich länger am Leben bleiben, bis 65%. Diese Wrkg. schwächt sich, ebenso wie die pathogene, bei längerer Aufbewahrung in künstlichen Nährböden, scheint aber wieder zuzunehmen, wenn man diesen Stoffe mit gebundenem O (Milchsäure, $KClO_3$, NH_4NO_3, nicht H_2O_2) zufügt. (C. r. soc. de biologie **83**. 110—11. 7/2.*) SPIEGEL.

H. Tissier und **Y. de Trévise**, *Einwirkung des pathogenen Streptococcus auf die Gelatine.* Obwohl die pathogenen Streptokokken als Eiweißzerstörer gelten müssen (vgl. TISSIER u. COULON, C. r. soc. de biologie **83**. 110; vorst. Ref.), verflüssigen sie gewöhnliche neutrale Gelatine nicht. Sie zeigen aber diese Wrkg., wenn man kleine Mengen der Stoffe, die auch die Zers. des Caseins begünstigen (l. c.), hinzufügt. Während größere Zusätze der anderen Begünstiger das Ergebnis nicht steigern, ist dies bei Säurezusatz, der auch das Wachstum begünstigt, bis gegen die schädliche Grenze hin der Fall. (C. r. soc. de biologie **83**. 127 bis 128. 7/2.*) SPIEGEL.

Raoul Tricoire, *Bemerkung über gewisse kulturelle Eigenschaften des Enterococcus, besonders über die Entwicklung dieses Mikroorganismus auf zuckerhaltigen Nährböden.* Auf Grund des Verhaltens gegen *Dulcit* könnte man zwei Gruppen von Enterokokken unterscheiden, solche, welche Dulcit angreifen, und solche, die ihn unverändert lassen. Diese Differenzierung findet aber im agglutinatorischen Verhalten der einzelnen Stämme gegen damit erzeugte Sera keine Stütze. (C. r. soc. de biologie **83**. 221—22. [28/2.*] Armee-Lab. f. Typhusschutzimpfung.) ARON.

F. W. Bach, *Über gramnegative Mikrokokken als Erreger einer Panophthalmie.* Die isolierte Art war von allen bis jetzt bekannten verschieden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 214—23. 15/3.) JOACHIMOGLU.

4. Tierphysiologie.

Wilhelm Völtz, *Der Ersatz des Nahrungseiweißes durch Harnstoff beim wachsenden Wiederkäuer. Der Futterwert des nach dem Beckmannschen Verfahren auf-*

geschlossenen Strohs und der Spreu. Die ausgedehnten Verss., die unter Mitwrkg. von **Lydia Schlüter, Gabriele Przybylla, Hermann Lüders, Hermann Jantzon** und **Carl Fredholm** an einem erwachsenen Hammel und 3 Lämmern angestellt wurden, zeigten, daß bei Wiederkäuern, in deren Verdauungskanal die Wrkg. der Bakterien eine bedeutende Rolle spielt, Harnstoff die Rolle des Eiweißes im Stoffwechsel zu übernehmen vermag, indem er zunächst zu Bakterieneiweiß aufgebaut wird, das der Darm bis zu 80—90% resorbiert. Die nötigen Kohlenhydrate können in Form von Zucker oder Stärke, in gewissem Umfange auch von Cellulose (Strohstoff) gegeben werden. Die bekannten Verdauungsdepressionen für sämtliche Nährstoffe bei sehr N-armer Ernährung werden durch Harnstoff in gleicher Weise wie durch Eiweiß behoben, für Wiederkäuer können die N-haltigen Nährstoffe etwa zur Hälfte durch Harnstoff ersetzt werden, an dessen Stelle auch durch andere in den Futtermitteln enthaltene N-haltige nichteiweißartige Verbb., die als Eiweißbaustoffe gelten können. A m i d e s i n d d e m n a c h d e m v e r d a u l i c h e n E i w e i ß z u z u r e c h n e n, der Gehalt der Futterrationen an N-haltigen Nährstoffen nach dem verdaulichen Rohprotein zu bemessen. — Der *Strohstoff*, der nach BECKMANNs Verf. bei gewöhnlicher Temp. gewonnen wird, hat ähnlich hohen Futterwert, wie der nach den Koch- und Überdruckverff. erhaltene; 12 Stdn. lange Einw. von 1,5%ig. NaOH genügt zur Aufschließung des Strohs. (Biochem. Ztschr. **102**. 151—227 28/2. 1920. [13/11. 1919.] Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe d. landwirtschaftl. Hochschule, Ernährungsphysiolog. Abt.) SPIEGEL.

Hans Aron, *Die Bedeutung von Extraktstoffen für die Ernährung. II.* Nachdem Vf. in einer ersten Mitteilung (Monatsschr. Kinderheilk. **13**. 359 [1915]) gezeigt hatte, daß aus Weizenkleie oder Gerstenmalz dargestellte Extraktstoffe unabhängig von der übrigen Nährstoffzufuhr einen ausschlaggebenden Einfluß auf das Gedeihen und die Gewichtszunahme junger Ratten auszuüben vermögen, wurden jetzt aus *Mohrrüben gewonnene Extrakte* an jungen wachsenden Ratten auf ihre ernährungstherapeutische Wirksamkeit geprüft. Bei Wirksamkeit des Extraktes erfolgte prompter Gewichtsanstieg. Sehr bedeutungsvoll ist die Verwendung eines *„biologisch hochwertigen“ Nahrungsfettes* in der Grundnahrung. — Unterss. an Säuglingen und jungen Kindern zeigten gute Heilwrkg. bei einem Fall von alimentärer Anämie u. bei mangelndem Gedeihen bei Eiweißmilch. Die Herst. derartiger Extrakte, wie des Mohrrübenextraktes, gestattet, die ernährungstherapeutisch wirksamen Bestandteile der Vegetabilien in konz. Form und zu gleicher Zeit in haltbarem Zustande zu gewinnen. (Monatsschr. f. Kinderheilk. **15**. 561—75. 24/1. Breslau. Univ.-Kinderklinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Hindhede, *Über den Einfluß der Nahrungsmittelrationierung auf den Gesundheitszustand.* Erwiderung auf die Ausführungen von RUBNER (vgl. Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1237; C. **1920**. I. 93) mit neuem Zahlenmaterial. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 318—20. 18/3. Kopenhagen.) BORINSKI.

Rubner, *Schlußwort zu Hindhedes Bemerkungen.* (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. **46**. 318; vorstehendes Ref.) Polemik. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 320—21. 18/3. Berlin.) BORINSKI.

W. H. Willcox, *Die Behandlung von Krankheiten, welche auf einem Defekt der Nahrung beruhen: Scorbut und Beri-Beri.* Auf Grund seiner Erfahrungen bei den britischen Expeditionstruppen in Mesopotamien stellt Vf. *Scorbut* und *Beri-Beri* als Folgen eines *Vitamin*mangels fest. Daneben spielen aber auch andere Faktoren, wie klimatische Bedingungen, geistige Depression u. interkurrierende Krankheiten, namentlich des Darmkanals, eine Rolle als prädisponierende Ursachen. Frische Früchte, frische Gemüse und frisches Fleisch sind die wichtigsten Heilmittel des Scorbuts; ganz besonders empfohlen wird ein Salat aus r o h e n Kartoffeln mit Zwiebeln. (Brit. Medical Journal **1920**. 73—76. 17/1.) ARON.

Raoul Lecoq, *Ergebnisse der biologischen Analyse der Nahrungsmittel.* Die Bedeutung der Fütterungsverss. an Ratten wird erörtert. Die Qualität der Nahrungsmischungen hängt von drei Faktoren ab: Den Eiweißkörpern, den Vitaminen und den Mineralstoffen. (Bull. Sciences Pharmacol. **27**. 82—91. Febr.) ARON.

F. Maignon, *Periodische kosmische Beeinflussung der Ernährung. Bedeutung dieser Tatsache vom pathologischen Gesichtspunkt.* Weiße Ratten, ausschließlich mit Eiereiweiß ernährt, starben im Frühjahr u. Herbst (Mai, Oktober) viel rascher als im Sommer u. Winter (August, Januar). Es handelt sich hierbei um eine erhöhte Empfindlichkeit für die Giftwrkg. der Eiweißnahrung; denn die Tiere starben im Frühjahr u. Herbst bei Eiweißernährung schneller als nur bei W. — Aus diesen Befunden werden weitgehende Schlüsse über die Wrkgg. der Jahreszeiten und ihrer Wechsel auf die Ernährung überhaupt gezogen, welche das Auftreten bestimmter Krankheiten, bezw. ihr Aufflammen in diesen Jahreszeiten u. die Wachstumsbeschleunigung im Frühjahr erklären sollen. Auch einzelne Jahre, z. B. das Jahr 1908, wirken auf die Geschlechtsdrüsen besonders reizend ein, wahrscheinlich durch Strahlungen. (C. r. soc. de biologie **83**. 272—74. 6/3.*) ARON.

Karl Traugott, *Über den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf das Blut.* Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht werden die Zahl der roten Blutkörperchen und das Blutkörperchenvolumen nicht verändert, die weißen Blutkörperchen vermehrt, und zwar bei über 10—15 Minuten langer Bestrahlung im Capillar- und ungestauten Venenblut gleichmäßig, bei kürzerer Bostrahlungszeit in verschiedenem Grade. Die Vermehrung betrifft ganz gleichmäßig Leukocyten und Lymphocyten. Die auf den lebenden Organismus einwirkenden ultravioletten Strahlen beeinflussen das Blut derart, daß es nach der Entnahme aus dem Körper rascher gerinnt, und hierbei gleichzeitig die Blutplättchenzahl vermehrt ist. (Münch. med. Wchschr. **67**. 344—49. 19/3. Frankfurt a/M., Med. Univ.-Poliklinik.) BORINSKI.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (Oktober bis Dezember 1919).* Die früheren Berichte (vgl. Zentralblatt f. inn. Med. **40**. 929; C. **1920**. I. 229) werden für den genannten Zeitraum fortgesetzt. (Zentralblatt f. inn. Med. **41**. 233—44. 27/3. Bonn.) SPIEGEL.

J. Jacobson, *Einwirkung des Benzylalkohols auf Eiweißkörper und Fermente.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 1264; C. **1920**. I. 537.) Benzylalkohol fällt Eiereiweiß und Pepton noch in Verd. von 1 : 1 Million; die Ndd. lösen sich nicht wieder in destilliertem W. Benzylalkohol wirkt hemmend auf Pepsin, Pankreatin, Labferment, die Milchgerinnung u. Bierhefe. (C. r. soc. de biologie **83**. 255—56. 6/3. Paris, Lab. f. therap. Forsch. d. mediz. Fak.) ARON.

Paul Habetin, *Studien über Nucleinwirkung.* III. (II. vergl. Wien. klin. Wchschr. **32**. 1091; C. **1920**. I. 136.) Das Serum von mit Natrium nucleinicum gespritzten Menschen zeigt das Phänomen der Komplementbindung mit Natrium nucleinicum als Antigen. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 168—69. 19/2. Wien, I. med. Abteil. d. Krankenhauses Wieden.) BORINSKI.

Hans Langer, *Zur Vaccinetherapie der Furunkulose des Säuglings.* Die Behandlung der Furunkulose im Säuglingsalter mit Vaccine wird empfohlen. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 138—41. 1/3.) JOACHIMOGLU.

Henri Chassin, *Die Anaesthetica. Die Methoden der Allgemeinanästhesie.* Die Anwendung der Anaesthetica, Chlf., Ä., Chloräthyl, Bromäthyl u. Stickoxyd, muß sich nach der Art der Erkrankung richten. Mehrere Apparate zur Allgemeinnarkose u. ihre Vorzüge bei der Anwendung werden besprochen. (Bull. Sciences Pharmacol. **27**. 91—98. Februar.) ARON.

Gerhard Denecke, *Ein Beitrag zur Narkosefrage.* In Bestätigung der Angaben von UNGER (Biochem. Ztschr. **89**. 238; C. **1918**. II. 646) und BIERICH (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **174**. 202; C. **1919**. I. 884) wurde festgestellt, daß beim

Kaltblüter die Narkose immer in der Wärme rascher und durch geringere Mengen eintritt als in der Kälte. Ferner ergab sich eine Beeinflussung dieses Vorganges durch plötzlichen Wechsel der Temp., der ihn nicht abhängig von der Geschwindigkeit der Resorption, sondern in Zusammenhang mit dem Stoffwechsel erscheinen läßt. (Biochem. Ztschr. **102**. 251—57. 28/2. 1920. [18/11. 1919.] Greifswald, Medizin. Klinik.) SPIEGEL.

R. W. Hornabrook, *Die Harmlosigkeit des Äthylchlorids.* Das Äthylchlorid ist auch für die allgemeine Anästhesie geeignet. (Brit. Medical Journal **1920**. 485 bis 486. 27/3.) JOACHIMOGLU.

Brünecke, *Zusammenfassendes über Nirvanol.* Nirvanol bietet den anderen Schlafmitteln gegenüber gewisse Vorzüge, doch sollen Dosen über 1,0 g nicht verabfolgt werden, und soll nach 3—4 Tagen eine Pause in der Darreichung eingeschoben werden. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 324—26. 5/4. St. Andreasberg.) BOR.

M. Klotz, *Subcutane Chinininjektionen.* Es wird empfohlen, salzsaures Chinin in Gelatine zu lösen. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 141—42. 1/3.) JOACHIMOGLU.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

G. Kerner und **E. J. Lesser**, *Die Änderung der diastatischen Wirksamkeit der Froschleber durch starke Durchspülung mit Ringerlösung.* BANGs Einwände (Biochem. Ztschr. **56**. 153; C. **1913**. II. 1999) gegen die Deutung früherer Verss. von LESSER (Biochem. Ztschr. **52**. 471; C. **1913**. II. 593) sind insofern berechtigt, als in der Tat nach gründlicher Ausspülung der Leber eine deutliche Vergrößerung der durch die Vorbehandlung herabgesetzten diastatischen Wirksamkeit nicht mehr zu erzielen ist. (Biochem. Ztschr. **102**. 284—93. 28/2. 1920. [22/11. 1919.] Mannheim, Lab. d. städt. Krankenanstalten.) SPIEGEL.

E. J. Lesser, *Die Zuckerabgabe der Froschleber bei kontinuierlicher Durchströmung mit Ringerlösung.* Verss. nach dem Verf. von FRÖHLICH und POLLACK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **77**. 265; C. **1914**. II. 996) konnten deren Angabe, daß im Winter eine Herabdrückung der Zuckerabgabe auf 0 gelinge, nicht bestätigen, wenn auch meist in der ersten Zeit der Durchströmung die größte Zuckermenge gefunden wird. Vorübergehende Einstellung der Durchströmung nach mindestens $^1/_2$ Stde. Dauer vermindert die Zuckerproduktion oder läßt sie unverändert. Vf. nimmt an, daß zwei Faktoren einander entgegenwirken: 1. Verminderung der diastatischen Wirksamkeit der Leber durch Ausspülung von Diastase (vgl. Biochem. Ztschr. **102**. 284; vorst. Ref.). — 2. Vermehrung dieser Wirksamkeit durch Ausspülung der Prodd. der Glykogenspaltung. (Biochem. Ztschr. **102**. 294 bis 303. 28/2. 1920. [22/11. 1919.] Mannheim, Lab. d. städt. Krankenanst.) SPIEGEL.

E. J. Lesser, *Der Mechanismus der Zuckermobilisierung durch Adrenalin.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **102**. 284. 294; vorst. Reff.) An der mit 100—150 ccm Ringerlsg. pro g u. Stde. durchströmten Froschleber ruft Adrenalin 1 : 500000 in den Wintermonaten eine rasch vorübergehende Vermehrung der Zuckerabgabe hervor, während es nach $3^1/_2$ Stdn. langer Durchspülung wirkungslos ist. Wird während der $3^1/_2$ Stdn. eine Pause von 2 Stdn. in der Durchspülung gelassen, so wirkt Adrenalin wie gewöhnlich. Die von der Leber an die Durchspülungsfl. abgegebene Menge *Diastase* ist ohne und mit Adrenalinzufuhr die gleiche. Von Ende April an, wo keine Erhöhung der Zuckerabgabe nach $1^1/_2$ Stdn. Durchspülung durch Adrenalin eintritt, bewirkt es an der ungespülten Leber beträchtliche Erhöhung der diastatischen Wirksamkeit, ebenso am herausgeschnittenen Muskel. Vf. betrachtet diese Feststellungen als Beweis für die Hypothese der räumlichen Trennung von Diastase u. Glykogen in der Leberzelle. (Biochem. Ztschr. **102**. 304—19. 28/2. 1920. [22/11. 1919.] Mannheim, Lab. d. städt. Krankenanstalten.) SPIEGEL.

Max Becke, *Über das Wesen der Farben und des Farbensehens.* Das schwarze

Augenpigment ist der Umformer der Lichtenergie in Wärme. Die im Pigment erzeugte Wärme wird als Helligkeit wirklich empfunden, und alle Farbenempfindungen werden durch die seelische Gegenwrkg. des Fehlens von Wärmereizen erst im Bewußtsein hervorgerufen. (Färber-Ztg. **31**. 50—52. 61—64. März; Ztschr. f. ges. Textilind. **23**. 63—64. 25/2. 69—70. 3/3. 75—76. 10/3.) SÜVERN.

R. Courrier, *Über das Vorhandensein einer Sekretion des Uterusepithels bei der überwinternden Fledermaus; ihre Bedeutung.* Histologische Unterss. bei Fledermäusen zeigen, daß ein Zustand sekretorischer Tätigkeit zusammenfällt mit dem Zeitpunkt, zu dem die M. der Spermatozoen in die Uterushöhle eindringt (vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 67; C. **1920**. I. 594). Daraus wird geschlossen, daß durch die Sekretion des Uterusepithels das Nährmaterial geliefert wird, das notwendig ist, um die Spermatozoen am Leben zu erhalten. (C. r. soc. de biologie **83**. 243—44. 28/2. [13/2.*] Straßburg, Histol. Inst. Med. Fak.) ARON.

Albert Frouin und **S. Ledebt**, *Erzeugung von Hämolysinen beim Kaninchen durch Injektion der Sulfate von Erden der Cergruppe.* Vff. haben früher (C. r. soc. de biologie **72**. 1038) gezeigt, daß die Salze des Thoriums und der seltenen Erden rote Blutkörperchen agglutinieren und in vitro gegenüber präparierten Seren antihämolytisch wirken. Bei Kaninchen, nicht bei Meerschweinchen, wird durch intravenöse oder intraperitoneale Injektion verschiedener Sulfate aus der Cergruppe nach 4—6-maliger Anwendung das Auftreten hämolytischer Wrkg. gegenüber den Blutkörpern von Hammel, Pferd, Schwein und Menschen festgestellt, die durch Erhitzen auf 56° verschwindet und durch Normalserum reaktiviert werden kann. (C. r. soc. de biologie **83**. 116—17. 7/2.*) SPIEGEL.

Felix E. R. Loewenhardt, *Über gegenseitige Beziehungen der Agglutinine des Bacillus X_{19} und der Typhus- und Ruhrgruppe.* Außer den X_{19}-Bacillen agglutiniert das Fleckfieberkrankenserum, auch andere Proteusarten, Colibacillen den PLOTZschen Bacillus usw. Es wird versucht, diese Erscheinungen zu erklären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 191—201. 15/3.) JOACHIMOGLU.

Stanislaw Sierakowski, *Über die Einwirkung verschiedener Methoden der Impfstoffbereitung auf den Agglutinationstiter der gegen Cholera und Typhus Schutzgeimpften.* Verschieden behandelte Impfstoffe (Chlf. und Formalin) geben verschiedene Resultate. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 161 bis 178. 15/3.) JOACHIMOGLU.

Stanislaw Sierakowski, *Über Mitagglutination bei Cholera.* Neben den Hauptagglutininen enthält das Serum Mitagglutinine, die choleraähnliche Vibrionen agglutinieren. Zur Unterscheidung ist der CASTELANISCHE Vers. anzustellen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **84**. 178—90. 15/3.) JOACHIMOGLU.

J. Cantacuzène, *Die Pathogenese der Cholera und die Schutzimpfung gegen sie.* Theoretische Erörterungen und Bericht über praktische Erfahrungen. Diese führen zu der Forderung, die Schutzimpfung im Epidemieherde mit großen Mengen durch Erhitzen abgetöteter Mikroben vorzunehmen. (Ann. Inst. Pasteur **34**. 57—87. Febr. [Mitteilung zum Jubiläum von E. METCHNIKOFF.].) SPIEGEL.

Peters, *Behandlung der Gonorrhoe mit dem Vaccinepräparat Vaccigon.* Vaccigon (Herst.: Sächsische Serumwerke) hat sich bewährt bei Epididymitis, Prostatitis, Deferentitis. Besonders wirksam war es bei gonorrhoischen Gelenkerkrankungen, dagegen versagte es bei unkomplizierter Gonorrhoe der Männer wie der Frauen, sowie bei dem Tripperscheidenkatarrh kleiner Mädchen. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 354—55. 25/3. Hannover-Linden, Dermat. Stadtkrankenhaus II.) BORINSKI.

Eugen Jeckl, *Wundsekretuntersuchungen im Kriege; Versuche der Serumbehandlung des Gasbrandes.* Verss. mit Gasbrandserum (Sorte I und II vom Wiener serotherapeutischen Institut) führten zu negativen Ergebnissen. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 189—92. 26/2. Wiener chirurg. Univ.-Klinik, Chirurgengruppe I.) BORINSKI.

W. T. Munro, *Serumbehandlung bei Cerebrospinalmeningitis.* Es wird vorgeschlagen, in einschlägigen Fällen den Erreger zu züchten, um damit ein Serum zur Therapie darzustellen. (Brit. Medical Journal **1920**. 430—31. 27/3.) Joachim.

C. Titze, *Beitrag zur Serodiagnose der Echinokokkenkrankheit der Tiere.* Nach Verss. von **E. Jahn** ist es möglich, mittels der Komplementablenkung Echinokokkenerkrankungen nachzuweisen, besonders wenn man als Antigen eiweißhaltige Fl. aus fertilen Echinokokkencysten benutzt. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **30**. 173 bis 174. 1/4. Reichsgesundheitsamt Veterinärabt.) Borinski.

Hellmut Brütt, *Über die Beeinflussung von Harnmenge und spezifischem Gewicht durch Schwitzprozeduren.* (*Versuche einer für die Allgemeinpraxis brauchbaren Modifikation der Volhardschen Methoden der Nierenfunktionsprüfung.*) Durch eine kräftige Schwitzprozedur kann es bei Nierengesunden zu einer maximalen Harnkonzentration, wie sie nach Volhard durch Trockenkost herbeigeführt wird, kommen, doch kann die Wrkg. auch ausbleiben u. sogar ins Gegenteil (viel Harn von sehr niedriger D.) umschlagen. (Zentralblatt f. inn. Med. **41**. 266—70. 10/4. Marburg, Medizin. Poliklinik.) Spiegel.

Herrmann Strauß und **Leo Hahn**, *Über Urobilinurie und Urobilinämie.* Urobilinogen, bezw. Urobilin ist ein normaler Bestandteil des Harns und des Serums. (Zentralblatt f. inn. Med. **1920**. 193—98. 13/3.) Joachimoglu.

E. Jeanselme, **E. Schulmann** und **M. Pomaret**, *Notiz über Urinbefunde bei der Filariakrankheit.* Außer Fett mit Cholesterin wurden Eiweiß u. andere pathologische Bestandteile gefunden. (C. r. soc. de biologie **83**. 353—54. 20/3.*) Joach.

Arnold Netter, **Sigismond Bloch** und **Dekeuwer**, *Vermehrter Zuckergehalt des Liquors im Verlaufe der Encephalitis lethargica.* In einschlägigen Fällen betrug der Zuckergehalt des Liquors 0,7—0,78 im Liter. Auch bei anderen Krankheiten, wie bei Pneumonie mit meningitischen Erscheinungen und tuberkulöser Meningitis, war der Zuckergehalt erhöht. (C. r. soc. de biologie **83**. 338—39. 20/3.) Joach.

6. Agrikulturchemie.

Joshua J. Skinner, *Bodenaldehyde. Eine wissenschaftliche Untersuchung über eine neue Klasse von Bodenbestandteilen, die ungünstig auf die Ernten wirken, ihr Vorkommen, ihre Eigenschaften und ihre Beseitigung in praktischer Landwirtschaft.* Das V. von Aldehyden im Boden (vgl. Schreiner und Skinner, Journ. Franklin Inst. **178**. 329; C. **1916**. I. 520) veranlaßte den Vf., die Wrkg. von Aldehyden auf das Pflanzenwachstum zu untersuchen. In Wasserkulturen wirkten die untersuchten Aldehyde, *Salicylaldehyd*, *Vanillin*, *Benzaldehyd*, *Heliotropin*, *Formaldehyd* und *Paraformaldehyd* sämtlich schädigend auf das Pflanzenwachstum ein, je nach der Zus. der Nährlsgg. Die Wrkg. von Salicylaldehyd und Vanillin, die häufig in Böden, besonders in wenig ertragreichen vorkommen, wurde außerdem in Topf- und in Freilandverss. untersucht. Beide Aldehyde wirkten in einigen Böden schädlich, in anderen nicht. Die Freilandverss. zeigten, daß die hinzugefügten Aldehyde im Boden dort zerstört wurden, wo sie keine schädliche Wrkg. zeigten. Das war bei kräftig biologisch aktiven Böden mit guter Oxydationskraft u. Fruchtbarkeit der Fall. Infolge der Ggw. von Aldehyden unfruchtbare Böden können durch gute Dränierung und durch Anwendung von Kalk und bestimmten Düngemitteln verbessert werden. (Journ. Franklin Inst. **186**. 165—86. August. 289—316. Sept. 449—80. Okt. 547—84. Nov. 723—41. Dez. 1918.) Kempe.

Sven Odén, *Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humussäure.* (Vgl. Kolloidchem. Beihefte **11**. 75. 1919; C. **1920**. I. 236.) Die Ursache des Potentialunterschiedes zwischen Tonteilchen u. Dispersionsmittel u. die Änderung desselben durch Salzzusatz (die „Entladung") ist immer noch nicht erklärt. Während z. B. Ag, Hg u. Pt in reinstem Leitfähigkeitswasser durch elektrische Zerstäubung

dispergiert werden können, gelingt es, reinstem $BaSO_4$ nur durch Zusatz von Elektrolytspuren Einzelkornstruktur zu verleihen, während Globulin nur in recht konz. Salzlsgg. „löslich" wird. Für Tone genügt gewöhnlich Aufschüttlung in reinem W. Es sind aber auch hier sehr große Verschiedenheiten vorhanden. Eine Schutzwrkg. von Humus auf Tone im Sinne von TH. SCHLOESING ist zweifellos vorhanden. Sie ist von gleicher Größenordnung wie die anderer Schutzkolloide, wird aber durch die ziemlich große Elektrolytempfindlichkeit der Humuskolloide größeren Elektrolytkonzz. gegenüber begrenzt. Die Schutzwrkg. erweist sich gegenüber verschiedenen Tonen und Elektrolyten als spezifisch, so daß auch die Frage nach dem Wesen dieser Schutzwrkg. noch ungeklärt bleibt. (Journ. f. Landw. **67**. 177 bis 208. Nov. [März] 1919. Upsala, Chem. Univ.-Lab.) LIESEGANG.

J. Kochs, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedenartiger Mineraldüngung auf die Zusammensetzung von Obstdauerwaren* wurden in der Weise ausgeführt, daß in den den einzelnen Parzellen entstammenden Proben neben Zucker, Säure, Extrakt und Mineralstoffen auch der Alkoholgehalt festgestellt wurde, da die Früchte auf dem Transport teilweise in Gärung übergingen. Aus dem Zucker u. A. wurde der Zucker vor der Vergärung, also der ursprünglich vorhandene Zucker, berechnet und aus dem Extrakt mit Abzug des Zuckers der zuckerfreie Extraktrest festgelegt. Bei den Himbeeren ließen sich bemerkenswerte Einflüsse der Düngungsmittel auf die Zus. der Rohsäfte in den meisten Fällen nicht feststellen. In einem Falle war bei doppelter Volldüngung der Gehalt an Extrakt u. zuckerfreiem Extrakt am höchsten, während bei der Düngung ohne K_2O von diesen Stoffen am wenigsten vorhanden war. Bei Johannisbeeren war keine wesentliche Einw. der Düngung auf die Zus. der Säfte bemerkbar. Dasselbe gilt für Zwetschen. Bei Kirschen wurden Größe und Geschmack durch Volldüngung verbessert. (Angew. Botanik **1**. 15—27. April-Mai 1919. Versuchsstat. f. Obst- und Gemüseverwertung an der Gärtnereilehranst. Dahlem.) KEMPE.

F. Bibliographie.

Esselborn, K., Lehrbuch der Elektrotechnik. Bearbeitet von K. FISCHER, G. W. MEYER, G. SCHMIDT u. a. 2 Bände. Leipzig 1920. Lex. 8. 681 u. 582 SS. mit 1664 Abbildungen. Mark 60.

Fleischer, H., Die Stickstoffbestimmung in Kohle u. Koks. Halle 1919. Lex. 8. IV u. 40 SS. mit 6 Figg. Mark 4,50.

Forster, A., Vom Kienspan bis zur Quecksilberdampflampe und dem Teslalicht. Einführung in das Wesen des Lichtes und in die Entwicklungsgeschichte der Beleuchtung. Bern 1920. 8. 64 SS. Mark 2.

Frühling, R., Anleitung zur Untersuchung der Rohstoffe, Erzeugnisse, Nebenerzeugnisse und Hilfsstoffe der Zuckerindustrie. 9. Auflage, bearbeitet von **A. Rössing**. Braunschweig 1919. gr. 8. XV und 574 SS. mit 148 Figg. Mark 17.

Göllnitz, H., Beiträge zur Geschichte des physikalisch-chemischen Unterrichts an den höheren Schulen Deutschlands seit der Mitte des 19. Jahrhunderts. Leipzig 1920. gr. 8. XI u. 163 SS. Mark 8.

Greenwood, H. C., Industrial Gases. London 1920. 8. (12 s. 6 d.)

Günther, H., Was ist Elektrizität? Erzählungen eines Elektrons. Freie Bearbeitung nach dem Englischen des C. R. GIBSON. 133. Tausend. Stuttgart 1919. 8. 102 SS. mit Figg. Mark 2,40.

Kingzett, C. T., Popular Chemical Dictionary. London 1920. 8. (6 s.)

Kukuk, P., Unsere Kohlen. Einführung in die Geologie der Kohlen. 2. Auflage. Leipzig 1920. 8. 116 SS. mit 1 Tafel u. 49 Figg. Mark 2.

Lemmermann, O., Untersuchungen über verschiedene Düngungsfragen. Bearbeitet

nach Versuchen am Institut für Agrikulturchemie u. Bakteriologie der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin usw. Berlin 1919. gr. 8. VIII u. 198 SS. mit Figg. Mark 12.

Lengning, E., Warenlexikon für Chemikalien und Drogen. Enthaltend in alphabetischer Anordnung sämtliche Chemikalien und Drogen in Deutscher, Lateinischer, Englischer, Französischer u. Spanischer Bezeichnung, chemische Formel, chemische Zusammensetzung, Verwendungszwecke, Fabrikanten. Meißen 1920. gr. 8. ca. 600 SS. Mark 45.

Linck, G., Grundriß der Krystallographie. Für Studierende und zum Selbstunterricht. 4. Auflage. Jena 1920. gr. 8. VIII u. 285 SS. mit 3 farbigen Tafeln u. 486 Figg. Mark 21.

Mc Guigan, H., Experimental Pharmacology. Philadelphia 1919. 8. with 7 colored plates and 56 figures. cloth. (Doll. 2,75.)

Mazzocchi, L., Asfalto, Bitume e Catrame. Milano 1920. 8. (L. 8,50.)

Meissner, R., Eine Deutsche Apotheke des 16. Jahrhunderts. Dargestellt auf Grund einer notariell beglaubigten u. bei dem Verkaufe der Ratsapotheke zu Kolberg i. J. 1589 aufgestellten Inventurliste. Neue Ausgabe. Leipzig 1920. gr. 8. III u. 399 SS. Mark 15.

Minerva. Jahrbuch der gelehrten Welt. Begründet von K. Kukula u. K. Trübner. Jahrg. 24: 1920. Berlin 1920. 74 u. 1191 SS. Halbpergamentband. Mark 42.

Morres, W., Praktische Milchuntersuchung. 3., neubearbeitete Auflage. Berlin 1919. 8. XII u. 82 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 49 Figg. Pappband. Mark 7,50.

Oberg, E. V., and **Jones, F. D.**, Iron and Steel. Treatise on the smelting, refining and mechanical processes of the Iron and Steel Industry. New York 1920. 8. with figures. (Doll. 2,50.)

Otto, W., Chemische Fragen. Repetitorium der organischen Chemie für Mediziner, Chemiker, Pharmazeuten, Techniker usw. Berlin 1920. 8. III und 132 SS. Mark 7.

Pflüger, A., Das Einsteinsche Relativitätsprinzip, gemeinverständlich dargestellt. 2. u. 3. vermehrte Auflage. Bonn 1920. 4. 32 SS. Mark 3.

Plotnikow, J., Über die photochemische Valenz und die Lichtempfindlichkeit der Körper. Berlin 1920. gr. 8. 36 SS. mit 1 Figur. Mark 3.

Regner, R. v., Die Fabrikation des Rübenzuckers. 2., neubearbeitete Auflage. Wien 1919. 8. VI u. 208 SS. mit 60 Figg. Mark 4,80.

Rinne, F., Einführung in die Krystallographische Formenlehre und elementare Anleitung zu Krystallographisch-optischen und Röntgenographischen Untersuchungen. (3. Auflage von „Das Mikroskop im chemischen Laboratorium".) Leipzig 1919. gr. 8. XII u. 207 SS. mit 3 Tafeln u. 460 Figg. Halbleinenband. Mark 12.

— Gesteinskunde. Für Studierende der Naturwissenschaft, Bauingenieure, Bergingenieure usw. 5. Auflage. Leipzig 1920. gr. 8. V u. 356 SS. mit 1 Tafel u. 493 Figg. Halbleinenband. Mark 24.

Schenck, R., and **Dean, R. S.**, The physical Chemistry of the Metals. New York 1920. 8. (Doll. 3.)

Scherer, R., Das Casein. Dessen Zusammensetzung, Eigenschaften, Herstellung u. Verwertung. 2., vermehrte Auflage. Wien 1919. 8. VIII und 318 SS. mit 14 Figg. Mark 7,50.

Silverman, A., and **Harvey, A. W.**, Laboratory Directions and Study Questions in Inorganic Chemistry. New York 1919. 4. (Doll. 2.)

Sparks, M. E., Chemical Literature and its use. Urbana, Ill., 1919. 8. (60 cts.)

Schluß der Redaktion: den 10. Mai 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 23. 9. Juni.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Windisch und **Walther Dietrich**, *Über das Puffersystem primäres Phosphat—Bicarbonat—freie Kohlensäure an Stelle des Puffersystems primäres Phosphat—sekundäres Phosphat.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **37**. 35 ff.; C. **1920**. II. 579.) Ein System primäres Phosphat—sekundäres Phosphat geht bei der Einw. eines Überschusses von freier CO_2 in ein System primäres Phosphat—Dicarbonat—freie CO_2 über. Ist in einem atmenden, lebenden Gewebe oder einer Zelle anorganisches Phosphat vorhanden, so kann es nur als primäres Phosphat vorliegen, entweder als solches allein oder im System primäres Phosphat—Dicarbonat—freie CO_2. Mit nachlassenden Lebensfunktionen, d. h. mit jedem Nachlassen von CO_2-Entw., neigt dieses System über das System primäres Phosphat — Dicarbonat — sekundäres Phosphat—freie CO_2 immer mehr dem System primäres Phosphat—sekundäres Phosphat zu. In einer gärenden Fl. kann nur primäres Phosphat allein, oder das System primäres Phosphat — Bicarbonat — freie CO_2 vorliegen. (Wchschr. f. Brauerei **37**. 81—83. 6/3. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) RAMMSTEDT.

F. Dolezalek und **F. Speidel**, *Zur Theorie der binären Gemische. VI. Die Kompressibilität binärer Gemische.* (Vgl. V., Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 585; C. **1919**. III. 851.) Es sollte die Theorie DOLEZALEKs, daß sich die Abweichungen im additiven Verhalten der Eigenschaften binärer Gemische auf Assoziation und Dissoziation komplexer Bestandteile zurückführen lassen, an der Kompressibität geprüft werden. Dazu wurden die Kompressibilitäten der Gemische Bzl.-Äthylenchlorid, Ä.-Chlf, Bzl.-CCl_4 bis zu 600 kg/qcm geprüft. Da Bzl. und Äthylenchlorid nur Einfachmoleküle enthalten und sich gegenseitig nicht anlagern, so besteht reine Additivität der Kompressibilitätskoeffizienten bei den Gemischen. Bei den anderen beiden Gemischen muß man die aus anderen Unterss. erschlossene Komplexbildung der Moleküle in Betracht ziehen. Die DOLEZALEKsche Lösungstheorie wird hierdurch bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 72—110. 3/2. 1920. [4/8. 1919.] Charlottenburg.) J. MEYER.

G. E. Bairsto, *Über die Frequenzänderung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Dielektricis für hochfrequente Schwingungen.* Für verhältnismäßig niedrige Frequenzen im Bereiche der in Telephonen auftretenden bis zu etwa 5000 Schwingungen in der Sekunde ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Dielektrica von der Frequenz einigermaßen bekannt und hat sich im allgemeinen als lineare Funktion der Frequenz ergeben. Dagegen fehlt eine derartige Kenntnis für die sehr viel schnelleren Frequenzen der drahtlosen Telegraphie. Vf. maß die Leitfähigkeit in diesem Frequenzgebiete bei niedriger Spannung unter Benutzung kontinuierlicher Schwingungen von Sinusform. Diese Messungen bieten, abgesehen von der dadurch vermittelten Kenntnis von Eigenschaften der Dielektrica, Interesse in bezug auf die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen auf der Erdoberfläche. Es wurden deshalb auch zwei Materialien zu den Messungen mit herangezogen, die zwei typische Bestandteile der Erdoberfläche bilden, nämlich Marmor und Schiefer. Die Meßmethode beruhte auf Verwendung der Resonanz eines nicht vollständig isolierenden Kondensators, der aus den betreffenden Materialien gebildet war, und in dem sich das Leitvermögen als Mangel an Isolation

zeigte. Die Resonanz wurde mit derjenigen eines Luftmeßkondensators verglichen. An Materialien wurden untersucht: Löschpapier, Glas, Guttapercha, vulkanisierter Kautschuk, Marmor und Schiefer. Im allgemeinen wächst dabei die Leitfähigkeit außerordentlich bei ansteigender Frequenz. Die in der Leitfähigkeit hervortretende irreversiblen Verlustprozesse haben zweierlei Ursprung. Von ihnen hat der Hysteresisverlust wesentliche Bedeutung bei den telephonischen Frequenzen. Dagegen tritt ein Reibungsverlust als eine Leitfähigkeit im engeren Sinne mehr bei den höheren Frequenzen hervor. Die DE. sinkt mit wachsender Frequenz langsam, nachdem sie zunächst stärker gefallen ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 363—82. 2/1. 1920. [12/6. 1919.]) Byk.

Torsten Svensson, *Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen.* Bei ultravioletter Bestrahlung von Salzlsgg. hat sich gezeigt, daß ihr Potential gegenüber einer unangreifbaren Elektrode sich in einer von der Natur des Salzes abhängigen Weise ändert. Nach dem Abstellen der Belichtung ändert sich das Potential in der Richtung auf den Wert vor der Belichtung zu. Es kommen positive u. negative Potentialänderungen vor; in den Potentialzeitkurven können Maxima, Minima und Inflexionspunkte entstehen. Es wurden Lsgg. von Kobaltchlorid u. -sulfat, Kobaltammoniumsulfat, Nickelsulfat, Nickelammoniumsulfat, Eisenammoniumsulfat, Chromsulfat, Mangansulfat, Manganammoniumsulfat, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4, KCl, H_2SO_4 und HCl und blanke Pt-Elektroden verwendet. Das Einleiten von N_2-Gas wirkt nur durch Umrühren auf die Geschwindigkeit der Einstellung der Elemente ein. Die Belichtung der Elektrode selbst erwies sich als zum Zustandekommen des Effektes unnötig. Die Ursache des Effektes kann nicht in der B. von O_3 oder H_2O_2 liegen. Die Abhängigkeit des Effektes von der Lichtstärke und von der Konz. wurde untersucht. — Bei Verss. mit dem System $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wurde für jeden der beiden Stoffe allein ein Rückgang des Potentials bei der Belichtung erhalten, während bei Mischungen derselben eine Zunahme eintrat. Die Abhängigkeit der Potentialänderung von der Zus. der Lsg., Temp. und Lichtstärke wurde ausführlich untersucht.

Belichtungen wurden auch mit Ferri- und Ferrocyankalium in alkal. Lsg. vorgenommen. Hierbei entstand auch ein photochemischer Prozeß, wodurch das Dunkelpotential geändert wurde. Bei wiederholter Belichtung näherte sich das Dunkelpotential einem gewissen Grenzwert, der höher als das ursprüngliche Potential lag. — Auch mit Röntgenstrahlen wurden Verss. angestellt, wobei ein kleiner Effekt zu entstehen schien.

Über die Entstehung des Effektes wurde folgende Annahme gemacht. Alle Stoffe in einem elektromotorisch wirksamen System können ihr Potential bei Bestrahlung mit Licht von bestimmter Wellenlänge infolge einer Änderung ihres Energiezustandes ändern. Diese Änderung des Energiezustandes stellt den primären photochemischen Prozeß dar. Die erhaltene Potentialänderung ist direkt proportional der Konz. der durch die Strahlung beeinflußten Atomkomplexe. Bei unendlichem Widerstand stellt sich eine stationäre Gleichgewichtslage infolge der Umwandlung der Lichtform in die normale Form ein. Bei endlichem Widerstand wird ein Teil der Lichtform bei der B. des Stromes verbraucht, und die Änderung der Konz. der Lichtform ist direkt proportional der Stromstärke. Die auf Grund dieser Annahmen entwickelte Theorie zeigte sich mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**. Nr. 19. 142 SS. 19/4. [8/1.*] 1919. Sep. v. Vf. Stockholm, Chem. Lab. der Hochschule.) Günther.

Ingo W. D. Hackh, *System der radioaktiven Elemente.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **39**. 155; C. **1920**. I. 663.) Die Darst. des periodischen Systems, die Vf. gibt, soll eine bessere Einteilung der Elemente in Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und

Erdmetalle ermöglichen u. die Einordnung der Isotopen in das System erleichtern. (Chem. Metallurg. Engineering **19**. 751—52. 1/12. 1918.) Byk.

Enoch Karrer und **D. H. Kabakjian**, *Über die Luminescenz, die durch Radioaktivitöt verursacht wird.* Es wurde die Änderung der Leuchtkraft von Ra-Salzen allein und in Gemischen mit anderen Stoffen photometrisch untersucht. Dabei konnte bestätigt werden, daß Erhitzen der Präparate bis zur Rotglut die Luminescenz bis auf fast den ursprünglichen Wert wiederbelebte. Die Ergebnisse sind in Kurvenform wiedergegeben. Das Maximum der Luminescenz wird durch Erhitzen auf 450° erreicht. (Journ. Franklin Inst. **186**. 317—40. Sept. 1918. Untersuchungsabteil. der United Gas Improvement Co. und Univ. Pennsylvania.) J. Meyer.

P. H. J. Hoenen, *Ausdehnung des Braunschen Gesetzes.* Das Braunsche Gesetz ist eine Beziehung zwischen den Druckkoeffizienten der Löslichkeit, dem Temp.-Koeffizienten der Löslichkeit, der differentiellen Lösungswärme, der differentiellen Volumzunahme und der Temp. Dieses Gesetz wird verallgemeinert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 233—37. 18/12. [August] 1919. Katwijk a. Rhein.) Byk.

P. H. J. Hoenen, *Druck und Temperaturkoeffizienten, Volum- und Wärmeeffekte in divarianten Systemen.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 233; vorst. Ref.) Die Rechnungen der vorigen Arbeit werden auf willkürliche divariante Systeme ausgedehnt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 238—42. 18/12. [August] 1919. Katwjik a. Rhein.) Byk.

H. v. Steinwehr, *Beitrag zur Berechnung theoretischer Lösungswärmen.* Zur Berechnung der fiktiven Lösungswärmen hatten Cohen u. Bruins (Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 43; C. **1918**. II. 435) thermodynamische Formeln abgeleitet, die sich aber teilweise nur zur Berechnung der Lösungswärmen wasserfreier Salze eignen. Sowohl die für Hydrate als auch für Anhydride gültige Form dieser Gleichungen ist schon von W. Jaeger abgeleitet worden und wird noch einmal in einwandfreier Weise abgeleitet. Die von Cohen und Bruins für den Temperaturkoeffizienten der fiktiven Lösungswärme gegebene Formel ist unrichtig. Es werden die für Hydrat und für Anhydrid geltenden Gleichungen abgeleitet. Der Verlauf der Lösungswärme des $CdSO_4$-Hydrats mit der Temp. wird berechnet. Zum Schluß wird gezeigt, daß sich mit Hilfe der Kirchhoffschen Formel für die Lösungswärme sowohl die fiktive Lösungswärme, als auch der Unterschied der Gesamtenergien von Elementen mit und ohne Bodenkörper berechnen läßt, wenn man die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks der Lsg. von dem Grade der Verd., sowie den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Salze kennt.

In einem Anhange gibt Vf. einen Zusatz zu einer früheren Veröffentlichung (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 229; C. **1914**. II. 818) u. bringt eine endgültige Formel für den Temperaturkoeffizienten der Änderung der Gesamtenergie des Westonelementes. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 6—24. 3/2. 1920. [17/6. 1919].) J. Meyer.

W. Herz, *Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens von Flüssigkeiten.* Nach einer früheren Darlegung des Vfs. (Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 323; C. **1919**. III. 346) läßt sich die Verdampfungswärme L nichtassoziierter Fll. beim normalen Kp. nach der Formel $L = \frac{p_k\,T_s}{T_k\,d_k}$ berechnen. Es werden jetzt einige Rechnungen durchgeführt, bei denen diese Verdampfungswärme eine Rolle spielt. Für die molare Siedepunktserhöhung ergibt sich unter Einsetzung des obigen Wertes $c = \frac{4}{3}\frac{T_k^2\,d_k}{p_k}$, in genügender Übereinstimmung mit mehreren experimentell gefundenen Werten. Das Mol.-Gew. M ergibt sich zu $M = 22{,}62\,\frac{T_k\,d_k}{p_k}$. Für eine Dampfdruckformel

findet Vf. den Ausdruck $\lg \frac{p_s}{p_s} = 4{,}91 \left(\frac{T_s}{T_s} - 1\right)$, welcher der VAN DER WAALSschen Dampfdruckformel entspricht. Für die POISSONsche Capillaritätskonstante a ergibt sich $a = 0{,}03643 \frac{p_k}{d_k}$, wiederum in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 109—11. 1/3. [13/1.] Breslau, Phys.-chem. Abt. d. Univ.) J. MEYER.

B. Anorganische Chemie.

Maximilian Neuburger, *Die Edelgase.* Vortrag über die Geschichte der Entdeckung, die Eigenschaften und die Darst. der Edelgase, einschließlich der drei radioaktiven Emanationen. (Neueste Erfindungen und Erfahrungen **47**. 1—5. Jan. 1920. [4/11.* 1919.] Wien.) J. MEYER.

F. Schwers, *Dampfdruck von arseniger Säure in schwefelsauren Lösungen.* Die Verss., die nach Ausführung und Art des verwendeten App. an Hand einer Abbildung beschrieben werden, ergeben als Wert für den *Partialdruck* wenig über 0,00001 mm Hg bei 60°. Die geprüfte H_2SO_4 (D. 1,84) enthielt 0,015% As_2O_3. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**. T 33—34. 16/2. London. University College.) RÜHLE.

J. Lifschitz und **Ernst Rosenbohm**, *Studien über Chromophorfunktion. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe.* Koordinativ gesättigte Komplexverbb. eignen sich zum Studium der Beziehungen zwischen Absorption u. Konstitution, weil die koordinative Sättigung ein hohes Maß chemischer Unveränderlichkeit garantiert, und weil sich hier Variationsmöglichkeiten in den aufbauenden Atomen und Atomgruppen bei konstantem Konstitutionsbilde bieten, wie sie bei anderen Körperklassen kaum zu finden sind. Die Durchsicht der bisher mitgeteilten und einiger neu gemessener Absorptionsspektren führte Vff. zu der Überzeugung, daß von der Unters. sogenannter Übergangsreihen, wie $[CoR_6]Met_3$, $[CoR_5X]Met_2$ usw. vorerst abgesehen werden muß, weil sich hier keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen, denn die koordinierten Gruppen sind keineswegs unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich gegenseitig in stärkstem Maße chemisch und daher wohl auch optisch. Es werden deshalb vorerst völlig symmetrisch gebaute Komplexe studiert, wobei ein tieferes Eindringen in das Wesen der Absorption sich nur durch gleichzeitige Verfolgung des gesamten optischen Verhaltens (Brechung, Rotation bei aktiven Salzen, photochemisches Verhalten) ermöglichen lassen dürfte. Aus diesem Grund erscheinen besonders die in aktive Formen spaltbaren Komplexe (Met R^{II}_3) als geeignet, weil hier die Beziehungen zwischen Absorption und Rotationsdispersion leicht zu beobachten sind. Von den Komplexen (Met R^{I}_6) geben Vff. die Spektra der Hexacyanosalze des Co, Cr u. Fe an. Die Analogie der drei Spektren im Ultraviolett und die des Cr- u. Fe-Salzes auch im Sichtbaren geht aus den Kurven deutlich hervor. Die Hexaminsalze $[Co(NH_3)_6]X_3$ einerseits, die Hexanitrosalze $[Co(NO_2)_6]Met_3$ andererseits weisen trotz der verschiedenen Natur der koordinierten Gruppen ganz analoge Spektra auf. Nur die Intensität der Banden ist im wesentlichen verschieden. Das nämliche gilt auch für die Tripropylendiaminkomplexe einerseits, die Trioxalokomplexe andererseits sowohl beim Co, wie beim Cr. Trotz der enormen Farbenverschiedenheit des Kaliumkobaltioxalats und des Triäthylendiaminkobaltibromids, bezw. Tripropylendiaminkobaltibromids ist die Analogie im Spektralcharakter beider Salze unverkennbar. Die Beispiele zeigen, daß basische oder saure Natur der koordinierten Gruppen ihre Molekulargröße, Gehalt an Lückenbindungen keine Änderungen des gesamten Spektralcharakters bewirkt. Das Verhalten der Hexacyanokobaltisalze bedarf einer besonderen Erklärung. Die allgemeine Konstanz des Spektralcharakters, die bei den Co-Salzen vorherrscht, findet sich auch bei den anderen Metallen

wieder, so beim Cr. Im allgemeinen bedingt ein Wechsel im Zentralatom bei gleichbleibendem Komplex zwar eine grundsätzliche Änderung des Spektrums, es kann aber bei verwandten Metallen immer noch wenigstens sein Charakter weitgehend erhalten bleiben. Zur Illustration werden die Spektra der Trioxaloverbb. von Co, Cr, Mn u. Sb, sowie der Triäthylendiaminverbb. von Co, Cr u. Ni angegeben. Rein empirisch ergibt sich, daß das Spektrum der Schwermetallkomplexsalze im allgemeinen aus mindestens drei Banden besteht, die zwischen 6000 und 2000 Angström liegen. Von diesen ist die langwelligste am stärksten von der Natur des Zentralatoms, die nächste bei gleichbleibendem Zentralatom am stärksten von der Natur der koordinierten Gruppen abhängig. Über die kurzwelligste Bande lassen sich zurzeit noch wenig bestimmte Angaben machen. Die verschiedene Natur der beiden langwelligen Banden läßt sich auch unabhängig von den rein spektroskopischen Befunden feststellen. Die Trioxaloverbb. sind bis auf das chromoxalsaure Kalium photoempfindlich. Analoge Verhältnisse liegen nach vorläufigen qualitativen Unterss. der Vff. bei den Fe- u. Mn-Trioxaloverbb. vor. Hier ist speziell das Utraviolett photographisch wirksam. Die Elektronengattungen der beiden Co-Banden, sowie derjenigen, die das lang- und kurzwellige Bsnd des Mn-Salzes erzeugen, müssen also verschieden sein. Zu ähnlichen Schlüssen führt auch die Unters. der Rotationsdispersion bei optisch aktiven Komplexen. Zur Beurteilung der Beziehungen zwischen Rotationsdispersion u. Absorption sind die Absorptionsunterschiede zwischen aktivem und racemischem Salz zu vernachlässigen. Dabei ergibt sich, daß anomale Rotationsdispersion im langwelligen Bande nur auftritt, wenn der Gesamtkomplex aktiv ist; bei racemischen Komplexen und aktiven koordinierten Gruppen tritt sie dagegen vermutlich erst in der kurzwelligen Bande auf. Wiederum erkennt man also, daß die kurzwellige Bande wesentlich von der Natur der koordinierten Gruppen, die langwelligste wesentlich vom Zentralatom beeinflußt wird. Als Arbeitshypothese wird daher folgende Anschauung ausgesprochen. In jedem Schwermetallkomplex sind mindestens zwei Gattungen von Elektronen vorhanden, deren Schwingungen die beiden langwelligen Banden verursachen. Die erste gehört dem Zentralatom als Träger an und erzeugt die langwelligste Bande, ihre räumlich asymmetrische Verteilung erzeugt n. Rotationsdispersion in der Bande; sie sind in den bisher studierten Fällen wenigstens nicht photolytisch zu beeinflussen. Die zweite, das kurzwellige Band erzeugende Elektronengattung muß ebenfalls dem Zentralatom als Träger zugehörig sein, denn das Auftreten dieses Bandes ist keineswegs unabhängig von der Natur des Zentralatoms. Aber die Elektronengattung des kurzwelligeren Bandes der Schwermetallkomplexe ist im Gegensatz zu denjenigen, die das langwelligere Band erzeugen, eng gekoppelt an die Valenzstellen der koordinierten Gruppen. Vff. fassen sie als diejenigen gelockerten Elektronen auf, die die Bindung der koordinierten Gruppen vermitteln. Da sie somit diesen letzteren auch zugleich zugehören, vermag ihre Erregung Photolyse in jenen Gruppen, ihre Einfügung in ein asymmetrisches Elektronensystem der koordinierten Gruppe anomale Rotationsdispersion in der kurzwelligeren Bande hervorzurufen. Diese Arbeitshypothese gibt eine Erklärung für die Farblosigkeit einzelner Salzreihen des Co, Fe usw. Die von den Vff. selbst ausgeführten Absorptionsmessungen wurden mittels eines Zeissschen Spektrographen durchgeführt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 198—214. Januar 1920. [8/8. 1919.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) Byk.

Norman B. Pilling, *Die Wirkung reduzierender Gase auf erhitztes festes Kupfer.* Wenn Cu, welches etwas Oxyd enthält, in der Hitze der Einw. reduzierender Gase ausgesetzt wird, so nimmt seine Widerstandsfähigkeit merklich ab. Die erste Beeinflussung tritt zwischen 400 und 500° auf. Bei 700° ist die zerstörende Wrkg. sehr schnell. Die Ursache kann nicht allein in der Desoxydation

erblickt werden. Es wird angenommen, daß der H_2 der reduzierenden Gase in das Innere des Cu hineindiffundiert, mit den Oxyden dort H_2O bildet, und daß dieser hochgespannte Wasserdampf das Cu auflockert, weil er nicht schnell genug entweichen kann. Bei 700° wurden folgende relativen Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen: $H_2 = 1000$, $H_2O = 65$, $CO = 17$ und $CO_2 = 0,6$. Die erste merkliche Diffusion begann zwischen 400 u. 500°. Von Einfluß ist die Verteilung der Oxydteilchen im Kupfer, so daß sich geschmiedetes Cu anders verhält wie gegossenes. (Journ. Franklin Inst. **186**. 373—74. Sept. 1918. Lab. der Westinghouse Electric and Manufacturing Company.) J. Meyer.

Alexander P. Smirnow, *Zur Stereochemie des Platinatoms; über relativ asymmetrische Synthese bei anorganischen Komplexen.* Vor einiger Zeit gelang es, die Reihe $[Pt\,en_3]X_4$ darzustellen u. in opt.-akt. Komponenten zu zerlegen (A. Werner, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich **62**. 553). Es wurde nun die $[Pt\,pn_3]X_4$-Reihe (pn = Propylendiamin) hergestellt, doch scheiterte ihre Spaltung anfänglich an der zu großen Löslichkeit der betreffenden Salze. Die hier mögliche geometrische Isomerie, bedingt durch die cis-trans-Stellung der Methylgruppen, wurde nicht beobachtet; sie blieb auch bei den in gleicher Weise dargestellten Reihen mit den beiden aktiven Propylendiaminformen im Komplex aus. Die Eigenschaften der 3 Reihen sind jenen der Triäthylendiaminplatesalze recht ähnlich, die Löslichkeit ist aber größer. Das Drehungsvermögen der aktiven Formen war demjenigen der freien Diamine entgegengesetzt u. auffallend hoch. Dies läßt die Vermutung zu, daß die hohen Drehungen nicht von den aktiven pn-Komponenten allein herrühren, sondern auch vom Komplex selbst. Auf optischem Wege konnte die Asymmetrie des Komplexes jedoch nicht bewiesen werden; sie konnte auf Grund des zahlenmäßigen Vergleichs der Drehungsvermögen von bekannten Pt-Komplexen mit den aktiven pn-Formen bestätigt werden. Aus den Werten für $[M]_D$ der von Tschugajew u. Sokolow (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1464. **43**. 57; C. **1907**. II. 1600. **1909**. I. 518) beschriebenen Pt-Salze würde der Wert $[M]_D$ für ein Salz vom Typus $Pt\,d\text{-}pn_3]X_4$, bezw. $[Pt\,l\text{-}pn_3]X_4$, falls die Drehung ausschließlich durch die aktiven pn-Komponenten verursacht wäre, $\pm 288°$ betragen. In Wirklichkeit ist aber $[M]_D = +1025$, bezw. $-1027°$. Der Überschuß an Drehung muß hier durch Asymmetrie des Komplexes hervorgerufen sein. Da keine weiteren Isomeren aufgefunden wurden, so ist anzunehmen, daß aktive Diaminmoleküle von bestimmter räumlicher Gestaltung nur je eine bestimmte räumliche Lagerung um das Pt-Atom annehmen u. so nur eine von den 2 möglichen spiegelbildisomeren Formen bilden. Man hat es demnach mit einem Fall relativer, d. h. in einem Sinne verlaufender asymm. Synthese zu tun. Da diese (farblosen) Salze keine anomale Rotationsdispersionskurve zeigen, wurden ähnliche farbige Komplexe mit aktiven pn-Formen auf ihre Rotationsdispersionskurven untersucht u. mit den Kurven analoger aktiver Komplexe desselben Zentralatoms mit einem inaktiven Diamin verglichen. Untersucht wurden die beiden aktiven Formen der Reihe $[Co\,en_3]X_3$ und die Reihen $[Co\,d\text{-}pn_3]X_3$ u. $[Co\,l\text{-}pn_3]X_3$. Die Triäthylendiaminkobaltisalze wurden nach Werner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 121; C. **1912**. I. 639) dargestellt. Die beiden Reihen mit den Propylendiaminformen nach folgenden 3 Methoden: 1. Einw. der wss. Lsgg. der aktiven Basen auf Chloropentamminkobaltisalze:

$$[Co\,Cl(NH_3)_5]Cl_2 + 3\,pn \longrightarrow [Co\,pn_3]Cl_3.$$

— 2. Behandlung des Praseosalzes 1,6-$[Co\,Cl_2\,py_4]Cl$ mit den gleichen aktiven Lsgg.: 1,6-$[Co\,Cl_2\,py_4]Cl + 3\,pn \longrightarrow [Co\,pn_3]Cl_3$. — 3. Behandlung der Praseosalze 1,6-$[Co\,Cl_2\,d\text{-}pn_2]Cl$ und 1,6-$[Co\,Cl_2\,l\text{-}pn_2]$ mit den wss. pn-Lsgg. derselben Drehungsrichtung: $[Co\,Cl_2\,d\text{-}pn_2]Cl + d\text{-}pn \longrightarrow [Co\,d\text{-}pn_3]Cl_3$. Bei allen 3 Methoden wurden die gleich und entgegengesetzt drehenden Reihen $[Co\,d\text{-}pn_3]X_3$, $[Co\,l\text{-}pn_3]X_3$ erhalten; cis-trans-Isomerie trat nicht auf. Die Rotationdispersions-

kurven der Reihen [Co d-pn$_3$]Br$_3$ + 2H$_2$O und [Co l-pn$_3$]Br$_3$ + 2H$_2$O und von [Co en$_3$]Br$_3$·2H$_2$O sind sehr ähnlich und einer und derselben Ordnung (näheres im Original). Aus den Befunden geht hervor, daß man es bei der B. der Komplexe [Co d-pn$_3$]X$_3$ u. [Co l-pn$_3$]X$_3$ ebenfalls mit einer asymm. Synthese zu tun hat, wie dies für die entsprechenden Pt-Reihen rechnerisch wahrscheinlich gemacht wurde. In bezug auf die letzteren muß man annehmen, daß ihre Komplexrotation mit der Drehung der aktiven Diaminkomponenten gleichgerichtet ist. Die räumliche Lagerung der Moleküle um das Zentralatom eines Komplexes ist durch ihre eigene räumliche Gestaltung gegeben u. kann bei asymm. Komplexen die B. ausschließlich einer Raumform bedingen. Als eine wss. Lsg. des d-Tartrats der Platereihe mit rac. pn mit dem des Tartrats der Reihe [Pt d-pn$_3$]X$_4$ geimpft wurde, krystallisierte ein aktives Tartrat aus, welches dieselbe aktive Reihe lieferte, der das Impfsalz angehörte.

Versuchsteil. Racemische Reihe. *rac.-[Pt pn$_3$]X$_4$.* Die aus 12 g Pt gewonnene H$_2$PtCl$_6$ wurde in 100 ccm absol. A. gelöst und mit 24 g rac. Propylendiaminmonohydrat versetzt und $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. — *Chlorid*, rac. [Pt pn$_3$]Cl$_4$ + 1H$_2$O. Farbloses Krystallpulver aus A.; sll. in W.; unl. in absol. A. und Ä. Die wss. Lsg. wird nur durch konz. HBr, durch Alkalibromide und -jodide und durch Natrium-d-camphernitronat gefällt. Das letztere Salz ist harzig, unl. in W. — *Bromid*, rac. [Pt pn$_3$]Br$_4$; gelbliches Krystallpulver; sll. in W. — *Jodid*, [Pt pn$_3$]J$_4$, aus dem Chlorid in W. u. NH$_4$J; gelbe Krystalle; sll. in W.; zers. sich beim Aufbewahren. — *Sulfat*, rac. [Pt pn$_3$](SO$_4$)$_2$, aus dem Chlorid mit Ag$_2$SO$_4$ auf dem Wasserbade. Weiße Krystalle aus A.; sll. in W. — *Nitrat*, rac. [Pt pn$_3$](NO$_3$)$_4$. Weißes Krystallpulver; sll. in W. Linksdrehende Reihe. B. analog mit d-Propylendiaminlsg. Das Rohchlorid ist noch viel löslicher als das rac. Chlorid; die wss. Lsg. kann durch konz. HBr, bezw. Alkalibromide u. -jodide gefällt werden Im Gegensatz zum rac. Chlorid ließ sich hier ein d-weinsaures Salz gewinnen: *Chlorid*, *L*-[Pt d-pn$_3$]Cl$_4$ + 1H$_2$O. Sll. in W. $[\alpha]_C = -145{,}6^0$, $[M]_C = -844^0$, $[\alpha]_D = 178{,}6^0$, $[M]_D = -1013^0$, $[\alpha]_E = -247^0$, $[M]_E = -1419^0$. — *Bromid*, *L*-[Pt d-pn$_3$]Br$_4$. Sll. in W. $[\alpha]_C = -112{,}8^0$, $[M]_C = -833^0$, $[\alpha]_D = -139^0$, $[M]_D = -1024^0$, $[\alpha]_E = -192{,}6^0$, $[M]_E = -1422$. — *Jodid*, *L* [Pt d-pn$_3$]J$_4$. $[\alpha]_C = -92^0$, $[M]_C = -851^0$, $[\alpha]_D = -114^0$, $[M]_D = -1054^0$, $[\alpha]_E = -155^0$, $[M]_E = -1433^0$. — *d-Tartrat*, *L*-[Pt d-pn$_3$](d C$_4$H$_4$O$_6$)$_2$ + 1H$_2$O, aus dem Chlorid in W. u. Ag-Tartrat bei 60°. Weißes Krystallpulver aus A.; zll. in W. (das entsprechende l-weinsaure Salz zerfließt an der Luft). Mit HBr liefert das Tartrat das oben beschriebene Bromid. Rechtsdrehende Reihe (*D*). *Chlorid*, *D*-[Pt l-pn$_3$] Cl$_4$·H$_2$O. $[\alpha]_C = +146^0$, $[M]_C = +839^0$, $[\alpha]_D = +180^0$, $[M]_D = +1035^0$, $[\alpha]_E = +248^0$, $[M]_E = +1413^0$. — *Bromid*, *D*-[Pt l-pn$_3$]Br$_4$. $[\alpha]_C = +114^0$, $[M]_C = +840^0$, $[\alpha]_D = +140^0$, $[M]_D = +1031^0$, $[\alpha]_E = +194^0$, $[M]_E = +1429^0$. — *Jodid.* $[\alpha]_C = +90^0$, $[M]_C = +832^0$, $[\alpha]_D = +112^0$, $[M]_D = +1036^0$, $[\alpha]_E = +154^0$, $[M]_E = +1424^0$. — *l-Tartrat*, B. analog aus dem Chlorid *D* mit Ag-l-tartrat. — Spaltung der racemischen Reihe in die optisch-aktiven Komponenten. Das rac. Rohchlorid wurde im Wasserbade mit Ag-d-tartrat umgesetzt. Die Lsg. wurde mit d-Tartrat der d-Reihe geimpft. Die aus dem ausgeschiedenen Tartrat bereiteten Präparate von Chlorid und Bromid waren identisch mit den Salzen der d-Reihe. Aus der Mutterlauge konnte das entsprechende *D*-Chlorid gewonnen werden. — Über die Rotationskurve der *Tri-d-* und *Tri-l-propylendiaminkobaltibromide* vgl. im Original. (Helv. chim. Acta 3. 177—95. 15/3. 1920. [15/12. 1919.] Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

G. **Borelius**, *Bericht über die Thermoelektrizität in Mischkrystallegierungen.* Vf. berichtet kurz über die Geschichte und die heutige Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten bei den thermoelektrischen Erscheinungen der Legierungen unter besonderer Be-

rücksichtigung der Mischkrystallreihen. (Ztschr. f. Metallkunde **11**. 169—79. Dez. [Juni] 1919. Lund.) Groschuff.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

B. Goßner, *Mineralogische und geologische Chemie.* (Vgl. Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Ch. **13**. 107; C. **1918**. I. 567.) Fortschrittsbericht vom Sept. 1917 bis Juni 1919. (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Ch. **15**. 139—63. 1/1.) Pflücke.

G. Friedel, *Zu der Mitteilung des Herrn C. Viola über die Gesetze von Haüy und Curie.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **27**. 421; C. **1920**. I. 610.) Vf. erinnert daran, daß die von Curie 1885 entworfene Theorie heute vollständig unhaltbar ist, wie er 1913 nachgewiesen hat (Journ. de Chim. physique **51**. 478; C. **1913**. II. 840). Die Entww. Violas beziehen sich also auf ein rein imaginäres, jeder physischen Wirklichkeit bares Gesetz. (Bull. Soc. franç. Minéral. **41**. 196—98. [12/12. 1918.*].) Bister.

Hoyte S. Gale, *Kaliumsalzlager in Spanien.* In dem nordwestlich von Barcelona befindlichen, 75 Meilen langen und im Maximum 15—18 Meilen breiten Gebiet sind die wichtigsten Kalisalzvorkommen in unmittelbarer Nähe der Dörfer Cardona und Suria. Nach Angabe der hauptsächlichen Eigentümer dieser Lager werden die geographischen und geologischen Verhältnisse und die Aussichten der dortigen Kalisalzgewinnung erörtert. (Engin. Mining Journ. **108**. 758—63. 8/11. u. 15/11. 1919.) Ditz.

Homer Guck, *Geologie des Michigan-Kupferdistrikts.* Die Bedeutung der von der Calumet u. Hecla Gesellschaft im dortigen Kupferdistrikt geplanten geologischen Unterss. für die Erschließung weiterer Kupfervorkommen wird erörtert. (Engin. Mining Journ. **108**. 948—49. 27/12. 1919.) Ditz.

L. Rosenthal, *Besteht in Deutschland eine Kupfernot?* Vf. weist auf die zahlreichen deutschen Kupfervorkommen hin, die zwar keine reichen Erze aufweisen, aber durch ihre ungeheure Menge diesen Mangel ausgleichen. Als das mächtigste Vorkommen Deutschlands wird das in den kupferführenden Melaphyren und Porphyren des Nahegebietes und der Rheinpfalz angesprochen. (Autotechnik **9**. Nr. 6. 12. 13/3.) Schroth.

Karl Willmann, *Die Redwitzite, eine neue Gruppe von granitischen Lamprophyren.* Die Gruppe der Redwitzite stellt die grobkörnige bis mittelkörnige Ausbildungsform der sonst meist feinkörnigen bis dichten granitischen Lamprophyre dar. Hierher gehörige Steine, wie z. B. manche Syenitgranite, Glimmersyenite, Glimmerdiorite und viele andere wurden bisher als Prodd. einer lakkolithischen Spaltung angesehen, d. h. von Veränderungen der Magmen durch Diffusionsströme während ihrer Verfestigung, wobei die entstehenden Gesteine durch allmähliche Übergänge miteinander verknüpft sind. Die Redwitzite sind dagegen Prodd. einer abyssischen Magmaspaltung. Sie bilden Gänge, kleine Stöcke, Putzen oder unregelmäßig geformte MM., die ohne allmählichen Übergang dem Granit gegenüber scharf abgetrennt sind und allseits von dem ganz abweichend beschaffenen Granit umschlossen werden. Im Verhältnis zu dem Granit haben sie große Ähnlichkeit mit den Pegmatiten. Dagegen zeigt schon ihre dunkle Farbe, daß sie der den sauren aplitischen Pegmatiten entgegengesetzten Reihe der Spaltungsgesteine, den Lamprophyren, angehören, wodurch sich ihre außerordentlich schlierige und unregelmäßige Beschaffenheit erklärt. Im Gegensatz zu den Pegmatiten fehlt ihnen sowohl die drusige Struktur, wie die an Mineralbildnern reichen Bestandteile (Turmalin, Flußspat, Topas usw.), wie auch jede lösende Einw. auf das Nebengestein. In keinem Redwitzit wurden Spuren von Granat, Andalusit, Kordierit, Sillimanit, Staurolith usw. gefunden, während benachbarte Pegmatite, die dieselben injizierten Schiefer durchsetzten, sich reichlich damit beladen hatten.

Die durchschnittliche Zus. der Redwitzite steht zwischen denen der Halblamprophyre und der Lamprophyre der granitischen Reihe, geht aber bis zu den allerbasischsten Spaltprodd. Zirkon tritt stark zurück, dagegen übertrifft der Apatitgehalt den der Granite um das 10—100-fache. Die Redwitzite sind in chemischer und geologischer Beziehung ausgesprochen granitische Lamprophyre, scharf unterschieden von dem Tiefengesteintypus der Syenite und Diorite. Mit den Monzoniten, mit denen sie vom rein petrographischen Standpunkt aus öfters in Beziehung gebracht worden sind, haben sie gar keine Verwandtschaft. Ihr granitischer Charakter gegenüber dem gabbroiden der Monzonite ist so ausgesprochen, daß selbst ziemlich basische unter ihnen noch ziemlich viel Quarz enthalten, und der Feldspat so gut wie nie reiner Labrador ist. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. [A] **71**. 1—33. 5/2. 1918. [Dez. 1917.] München. Petrogr. Seminar der Univ.) Bister.

John D. Northrop, *Die Petroleumquellen der Welt. I. Teil.* Am häufigsten kommt Erdöl in tertiären Felsen vor, wie aus einer übersichtlichen Zusammenstellung der verschiedenen VV. des Erdöls hervorgeht. Über die geographische Verteilung der Erdölproduktion, über die Bedeutung der VV. in Venezuela, Colombia, Trinidad und Cuba werden einige Angaben gemacht, die politische Kontrolle der Weltproduktion an Petroleum im Jahre 1917 wird dargestellt. Die Vereinigten Staaten von Nordamerika liefern 66% des Gesamtverbrauchs sämtlicher Länder. (Engin. Mining Journ. **108**. 953—55. 27/12. 1919.) Ditz.

D. Organische Chemie.

A. Kailan, *Über die Bildung und Hydrolyse von Lactonen.* Es sollte untersucht werden, ob bei der B. und Hydrolyse von Lactonen neben den H-Ionen auch ungespaltene Moleküle eine katalytische Rolle spielen. Unter Berücksichtigung dieser Annahme werden die früheren Verss. von Henry durchgerechnet (Ztschr. f. physik. Ch. **10**. 96; C. **92**. II. 452). Es ergibt sich, daß bei der Lactonisierung von γ-Oxybuttersäure und γ-Oxyvaleriansäure in wss. Lsg. mit starken Säuren als Katalysatoren die katalytische Wirksamkeit je eines ungespaltenen Moleküls der letzteren Säuren, wenn sie überhaupt vorhanden ist, jedenfalls geringer ist, als die eines H-Ions. Auch für die Verss. von Johansson u. Sebelius (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 480; C. **1918**. I. 820) über die Hydrolyse von γ-Butyrolacton und γ-Valerolacton mit HNO_3 werden die Geschwindigkeitskonstanten neu berechnet, und es wird gezeigt, daß hier ebenso wie bei der Lactonisierung die Reaktionsgeschwindigkeit eher der Konz. der Wasserstoffionen als derjenigen der Gesamtsäure proportional ist. Die theoretische Forderung, daß man sowohl von den Oxysäuren, als auch von den Lactonen ausgehend zur gleichen Summe für die Konstanten der Geschwindigkeit der Lactonisierung und der Hydrolyse kommen müsse, ist innerhalb der Versuchsfehler erfüllt. Die mit der Hypothese einer reinen H-Ionenkatalyse scheinbar in Widerspruch stehenden Verss. von Henry über die Lactonisierung mit Essigsäure als Katalysator, sowie ohne Katalysatoren lassen sich weitgehend mit dieser Hypothese in Einklang bringen durch die Annahme, daß die meisten der von Henry verwendeten Präparate durch etwas Ag verunreinigt waren. Auch hier kommt die Wrkg. der ungespaltenen Säuremoleküle nicht in Betracht. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 111—28. 3/2. 1920. [26/6. 1919.] Wien.) J. Meyer.

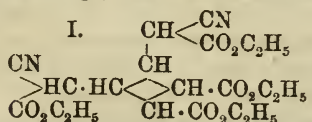
P. E. Verkade, *Die Geschwindigkeit der Hydratation der Anhydride einiger aliphatischer Fettsäuren.* (*IV. Mitteilung.*) (III. Mitt. s. Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 194; C. **1918**. I. 1006.) Zur Prüfung der Ansicht, daß die Hydratation mit der B. einer Komplexverb. beginnt, die sich aus dem Anhydrid und W. zusammensetzt, wurde die Fähigkeit der Säureanhydride, Additionsverbb. einzugehen, näher unter-

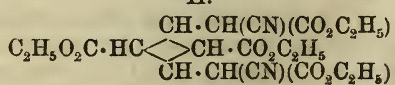
sucht. *Ferrocyansäure* liefert mit den aliphatischen, fl. Säureanhydriden keinen Nd. *Ferricyansäure* ergab beim Schütteln mit dem fl. Säureanhydrid einen undeutlich krystallinischen, grüngelben Nd., der an die aus Isovaleriansäureisoamylester und anderen Estern mit dem Reagens hergestellten Verbb. lebhaft erinnert. Die Beständigkeit der mit verschiedenen Anhydriden erhaltenen Additionsverbb. ist sehr verschieden. Mit Essigsäureanhydrid wurde kein Nd. erhalten. *Propionsäureanhydrid* gibt einen Nd., der sogleich verschwindet. *n-Buttersäureanhydrid* gibt ein Additionsprod., das durch rasche Filtration gefaßt werden kann. *Isopropylessigsäureanhydrid* ergibt ein isolierbares Additionsprod. Die freien Fettsäuren liefern mit Ferricyansäure keinen Nd. *Benzoesäureanhydrid* und *Dibenzylessigsäureanhydrid* liefern beim Schütteln ihrer Benzollsgg. mit wss. Ferricyansäure ähnliche Ndd., wie die aliphatischen Anhydride. Zimtsäureanhydrid reagiert leicht. *Kobalticyansäure* reagiert nicht mit den Säureanhydriden. Beim Behandeln der Säuren, bezw. der Säureanhydride in CCl_4 mit einer 70%ig. $HClO_4$ bilden sich zwar keine Ndd., wohl aber zeigen sich Färbungen der CCl_4-Lsg., folgende Resultate wurden erhalten:

	Säure	Säureanhydrid
Propionsäure		
Isopropylessigsäure . . .		hellbraun
Methyläthylessigsäure . .	Nach einiger	braunrot
Diäthylessigsäure . . .	Zeit	„
Heptylsäure	schwache	rotbraun
Dibenzylessigsäure . . .	Rosafärbung	tiefbraunrot
Benzoesäure		„
Zimtsäure		„

Die Annahme des Vfs., daß die Hydratation mit der B. einer Additionsverb. beginnt, wird durch diese Ergebnisse gestützt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**. 315 bis 354. [7/8. 1918.] Rotterdam.) Schönfeld.

P. E. Verkade, *Glutaconsäure. III.* (*Kondensation von Natriumformylessigester mit Cyanessigester.*) (II. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 865.) Thorpe und Rogerson (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1685; C. **1916**. II. 560) erhielten durch Kondensation von Natriumcyanessigester mit Acetessigester Glutaconsäurederivate mit β-Methyl- und event. γ-Alkylgruppen, z. B. den α-Cyan-β-methylglutaconsäurediäthylester. Durch Kondensation von Na-Cyanessigester mit Oxalessigester bildeten sich in analoger Weise α-Cyanaconitsäureester. Obwohl Thorpe und Rogerson fanden, daß freier Cyanessigester mit Natracetessigester sich viel schwieriger zum α-Cyan-β-methylglutaconsäureester kondensieren läßt, so war es doch möglich, daß diese Kondensation mit Natriumformylessigester erfolgen wird. 65 g Na-Formylessigester werden gepulvert und in 200 ccm absol. A. suspendiert und nach Zusatz von 50 g Cyanessigester 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Prod. wird in verd. H_2SO_4 aufgenommen und mit Ä. ausgezogen. Es resultierten 45 g *α-Cyanglutaconsäurediäthylester*; gelbrote, viscose Fl. Die Eigenschaften des Esters stimmen mit den von Guthzeit und Eyssen (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 34; C. **1909**. II. 1318) angegebenen überein; der Ester gibt jedoch in A. mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung. Aus den kryoskopischen Bestst. folgt, daß der Ester doppeltes Mol.-Gew. besitzt (in Bzl. und in Phenol).

I.


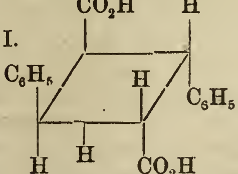
II.


Gegenüber Piperidin ist der Cyanglutaconsäureester nicht indifferent; es findet auf

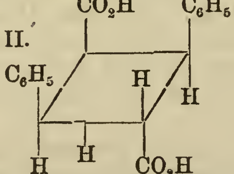
Zusatz von Piperidin Wärmeentw., Rotfärbung und Verdickung statt. Der Ester ist wahrscheinlich ein Cyclobutanderivat (I. oder II.), vermutlich ein Gemisch von Stereoisomeren. In einem Präparat von *α-Cyanglutaconsäuremethyläthylester* (hergestellt aus Na-Formylessigsäuremethylester u. Cyanessigester), das dieselben Eigenschaften zeigte, wie der Diäthylester, haben sich nach einiger Zeit Krystalle ausgeschieden. — Der Ester wurde mit konz. HCl längere Zeit in der Wärme geschüttelt; der hygroskopische Rückstand war sll. in W., unl. in Ä., er enthielt also weder 2,6-Dioxypyridin-5-carbonsäureäthylester, noch Glutaconsäure. Die wss. Lsg. zeigte folgende Rkk.: Gelbfärbung mit überschüssigem Alkali; Grünfärbung beim Stehen an der Luft, später Abscheidung eines grünen Oxydationsprod., unl. in Säuren, l. in Alkalilaugen und NH_3; die schwach ammoniakalische Lsg. färbt sich an der Luft blau, dann violett; Grünfärbung mit $FeCl_3$; ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Wärme schwach reduziert. Die Lsg. enthielt also *2,6-Dioxypyridin*, aber in sehr geringen Mengen. Die wss. Lsg. des Verseifungsrückstandes gibt nach Neutralisation mit NH_3 mit Pb- u. Cd-Salzen einen weißen, mit Cu-Salzen einen blauen Nd., mit Ca- und Ba-Salzen keine Fällung. Dieses Verhalten läßt auf die Ggw. von *Biglutaconsäure* schließen. Aus dem Cu-Salz, $C_{10}H_8O_8Cu_2$, wurde mittels H_2S eine schwierig krystallisierende M. erhalten, wahrscheinlich ein Gemisch der „Biglutaconsäuren". 10 g Ester lieferten nur 1 g Cu-Salz. Durch die Unters. ist es wahrscheinlich gemacht, daß α-Cyanglutaconsäureester als *1,3-Dimethylcyclobutan 1',3'-dicyan-1',3',2,4-tetracarbonsäuretetraäthylester* anzusehen ist. Die frühere Annahme, daß der Ester Isoimidostruktur besitzt, ist also hinfällig. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1130—39. 30/6. [6/2.] 1919. Rotterdam.) Schönfeld.

R. Stoermer und **E Emmel**, *Zur Kenntnis der Truxillsäuren (II.)*. (1. Mitt. vgl. Stoermer und Foerster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1255; C. **1919**. III. 565.) Die aus α-Truxillsäure durch Kalischmelze entstehende ε-Truxillsäure ist nach B. und Verhalten als äußerst stabile trans-Säure anzusprechen. Denn sie läßt sich weder durch Erhitzen für sich oder mit HCl auf 200—280° in α-Säure oder die andere noch mögliche trans-Form umlagern, noch gelang ihre Überführung in das Anhydrid einer cis-Säure durch Acetanhydrid, Oxalylchlorid oder Phosphoroxychlorid, vielmehr entsteht hierbei ein hochmolekulares äußeres Anhydrid $(C_{18}H_{14}O_3)_3$, das beim Verseifen immer nur ε-Säure lieferte und auch bei höherer Temp. nicht in das innere Anhydrid einer anderen Säure überging. Da der α-Truxillsäure auf Grund ihrer Überführbarkeit in ein Truxon und ihrer reichlichen B. bei der Lichtpolymerisation von trans-Zimtsäure die Konfigurationsformel I. zuerteilt werden muß, bleibt für die ε-Säure nur die Konfiguration II., unter der Voraussetzung, daß die Truxillsäuren (III.) mit den Isotruxillsäuren (IV.) strukturisomer sind. Hierfür spricht, abgesehen von der Beobachtung, daß zwar *ζ-Isotruxillsäure* sich unschwer in die optischen Antipoden spalten läßt, während dies bei ε-Truxillsäure nicht gelang, die Tatsache, daß bei den verschiedenen Umlagerungsverss. der γ- u. ε-Säure niemals Isotruxillsäuren aufgefunden wurden. Die Säuren, die die Carboxylgruppen an benachbarten C-Atomen enthalten, sind vor ihren Isomeren durch bestimmte Rkk. ausgezeichnet, sie bilden im Gegensatz zu jenen

I.



II.



III. $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$
$HO_2C \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$

IV. $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$
$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$

wl. Ca- und Ba-Salze und lassen sich in Anhydride von cis-Säuren überführen, die Fluoresceine liefern, während γ-Truxillsäureanhydrid und das neu dargestellte Dinitro-γ-truxillsäureanhydrid diese Rk. nicht geben. Diesen Verbb. fehlt ferner die den cis-Isotruxillsäureanhydriden eigentümliche Anilbildung. Verss., Diamino-α- und -γ-truxillsäure zu Cyclobutantetracarbonsäuren abzubauen, führten nicht zum Ziel, da $KMnO_4$ in saurer und alkal. Lsg. den Cyclobutanring zu zerstören scheint.

ε-Truxillsäure. Durch lang andauerndes Verschmelzen von α-Truxillsäure mit KOH bei hoher Temp. Weiße Nadeln, F. 192°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., umkrystallisierbar aus verd. A., verd. Eg. und aus viel h. W. Beständig gegen $KMnO_4$, bei längerer Einw. wird kein Benzaldehyd gebildet. $BaC_{18}H_{14}O_4$ (bei 200°), in h. W. viel schwerer l. als in k. Dieselbe Erscheinung zeigt in geringerem Maße das prismatische Ca-Salz. — Anhydrid $(C_{18}H_{14}O_8)_3$(?). Aus ε-Säure und Acetanhydrid bei 200—210° (24 Stdn.) oder aus ε-truxillsaurem K und $POCl_3$ in sd., trockenem Bzl. (3 Stdn.). Weiße M. aus Bzl. + PAe. F. 80—90°. Liefert mit A. bei 105° *ε-Truxillmonoäthylestersäure*, $C_{20}H_{20}O_4$, als gelbes Öl, mit sd. Anilin *ε-Truxillanilidsäure*, $C_{24}H_{21}O_3N$, Nadeln aus A., F. 239°, ll. in A., Eg., Aceton, wl. in Ä. und Bzl., unl. in Lg., neben ε-Truxillsäuredianilid (s. u.). — *Dimethylester*, $C_{20}H_{20}O_4$. Herst. in sodaalkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Krystalle aus verd. A., F. 64°. — *Diäthylester*, $C_{22}H_{24}O_4$, F. 34°. — *Chlorid*, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$. Aus Säure und PCl_5. Prismen aus h. Lg. F. 106—107°. Ll. in Bzl., Lg. und h. PAe., daraus ohne Krystallösungsmittel krystallisierend. Wird von Sodalsg. nur langsam angegriffen. — *Diamid*, $C_{18}H_{18}O_2N_2$. Nadeln aus verd. A. F. 240°. Ll. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., in konz. Säuren unverändert l. — *ε-Truxillsäuretetramethyldiamid*, $C_{22}H_{26}O_2N_2$. Aus dem Chlorid und wss. Dimethylaminlsg. Krystalle aus verd. A. F. 190°. Ll. in A., Aceton, Eg., swl. in Chlf. und Bzl. — *Dianilid*, $C_{30}H_{26}O_2N_2$. Aus Chlorid und Anilin in Bzl. Nadeln aus Eg., F. 284°. Ll. in CH_3OH, A., wl. in Bzl. u. Ä., unl. in Lg. — *Dinitro-γ-truxillsäure*, $C_{18}H_{14}O_8N_2$. Aus γ-Truxillsäure durch HNO_3 (D. 1,5) oder Salpeterschwefelsäure in mäßiger Ausbeute, besser aus dem Anhydrid mit HNO_3 (D. 1,5); Ausbeute 60%. F. 293°. Unl. in Bzl. — *Dinitro-γ-truxillsäureanhydrid*, $C_{18}H_{12}O_7N_2$. Aus der Dinitrosäure und 4 Tln. Acetanhydrid. Prismen. F. 229°. Zwl. in A. und Eg., l. in Bzl. und Xylol. Wird von k. Sodalsg. nicht angegriffen. Geht bei 24-stdg. Stehen mit Eg. in die Säure über. — *Dinitro-γ-truxillsäuredimethylester*, $C_{20}H_{18}O_8N_2$. Verfilzte Nadeln aus CH_3OH. F. 194°. Ll. in A., Eg., Ä., Bzl., l. in Lg. — *Diäthylester*, $C_{22}H_{22}O_8N_2$. Verfilzte Nadeln. F. 146°. — *Chlorid*, $C_{18}H_{12}O_6N_2Cl_2$. Gelbe Prismen aus Bzl. + Lg. F. 204°. L. in Bzl., Chlf., Ä., unl. in Lg. und PAe. — *Diamid*, $C_{18}H_{16}O_6N_4$. Gelbliche Krystalle aus A. F. 280°. L. in h. A., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. und PAe.; l. in h. konz. HCl, daraus durch W. abscheidbar. — *Tetramethyldiamid*, $C_{22}H_{24}O_6N_4$. Gelbliche Krystalle. F. 276°. — *Dianilid*, $C_{30}H_{24}O_6N_4$. Drusen. F. 261°. — *Dinitro-γ-truxillanilidsäure*, $C_{24}H_{19}O_7N_3$. Aus dem Anhydrid u. überschüss. Anilin bei 180°. Krystalle aus Eg. F. 265°. Ll. in Sodalsg. Beim Erhitzen mit Anilin wie vorher entsteht Dianilid. — *Dinitro-γ-truxilläthylestersäure*, $C_{20}H_{18}O_8N_2$. Aus dem Anhydrid und 5 Tln. A. bei 110° (5 Stdn.). Nadeln. F. 176—177°. Ll. in CH_3OH, A., Aceton, Essigsäure, swl. in Bzl. und Ä. Beim Erkalten der Lsg. in wenig h. Sodalsg. fällt ein wl. Na-Salz aus. — *Diamino-γ-truxillsäurediäthylester*, $C_{22}H_{26}O_4N_2$. Aus dem Dinitroester in A. und 0,5%ig. kolloidaler Pd-Lsg. Ausbeute 80%. Gelbliches Krystallpulver aus verd. A. F. 162 bis 163°. Ll. in A. und Aceton, schwerer in Ä., Bzl., Xylol, unl. in Lg., l. in Säuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 497—508. 17/4. [9/2.] Rostock, Chem. Inst. der Univ.) Richter.

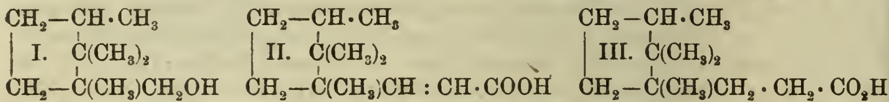
H. Rupe und **P. Läuger**, *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbinol-1 und seine Derivate.* Der Äthylester der Camphersäure ergab bei der Reduktion mit Na und

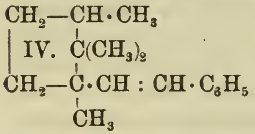
see errata v. 47 p. 3969

A. nur 15% der Theorie an 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbinol-1 (I.). Überraschend gut verlief dagegen die Reduktion des Phenolesters der Camphersäure. Nachstehend wird gezeigt, wie mit der Zunahme des ungesättigten Charakters des mit der Camphersäure verbundenen Restes die Ausbeute an Carbinol zunimmt: Campholsäureäthylester 10—15%, Isobutylester 22%, Isoamylester 25%, β-Naphtholester 64%, Phenolester 94—96%. Durch Oxydation konnte der primäre A. in den Aldehyd verwandelt werden. Ausgehend vom Aldehyd wurden Campholacrylsäure, sowie die daraus durch Reduktion zu erhaltende Tetramethylcyclopentanpropionsäure dargestellt, ferner das Methylcarbinol und daraus das Methylketon, sowie ein ungesättigter KW-stoff, das Phenyläthylenderivat. Die optischen Ergebnisse werden später mitgeteilt. — Versuchsteil. *Campholsäurephenolester*, $C_9H_{17}COOC_6H_5$. Kp.$_{10}$ 163°. — *Campholsäure-β-naphtholester*, $C_9H_{17}COOC_{10}H_7$. Krystalle aus PAe.; F. 70°. Unl. in W., leichter l. in A., sll. in Ä., Bzl. etc. — *Campholcarbinol = 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbinol-1* (I.). Zwecks Reinigung wird der A. in den sauren Phthalester übergeführt. Kp.$_{10}$ des Alkohols 96—96,5°; F. 64°; erinnert im Geruch an Fenchylalkohol. Polarisation in Bzl.: $[\alpha]_C$ = 53,36°, $[\alpha]_D$ = 67,18°, $[\alpha]_{Hg}$ = 79,42°, $[\alpha]_F$ = 102,74°, $[\alpha]_F/[\alpha]_C$ = 1,92, λ_α = 682,7, $[M]_C$ = 80,04°, $[M]_D$ = 100,77°, $[M]_{Hg}$ = 109,13°, $[M]_F$ = 154,2°. — *Benzoylverb.*, $C_8H_{17}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$, Kp.$_{12}$ 186°. $[\alpha]_C$ = 37,75°, $[\alpha]_D$ = 47,81°, $[\alpha]_{Hg}$ = 56,63°, $[\alpha]_F$ = 73,83°, $[\alpha]_F/[\alpha]_C$ = 1,95, λ_α = 670,8. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanaldehyd-1.* Die direkte Oxydation des Carbinols I liefert den Aldehyd in sehr schlechten Ausbeuten. Die Darst. des Aldehyds gelang ausgehend vom Campholsäureanilid. — *Campholsäureanilid*, $C_9H_{17}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, durch Zutropfen des Säurechlorids zu Anilin in Bzl. Blättchen aus verd. A.; F. 93°. — *Campholsäurephenylimidchlorid*, $C_9H_{17}\cdot C(Cl) : N\cdot C_6H_5$, aus dem Anilid und PCl_5 (unter intermediärer B. von Campholsäurephenylamidchlorid). — *Campholsäurediphenylamidin*, $C_9H_{17}\cdot C(:NC_6H_5)NHC_6H_5$, durch Einlaufenlassen des Phenylimidchlorids in Anilin; Krystalle aus verd. A.; F. 211°. Durch Behandeln der alkoh. Lsg. mit Na entsteht *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-diphenylmethylendiamin*, $C_9H_{17}\cdot CH(NHC_6H_5)_2$, Blättchen aus A.; F. 76—77°. Aus dem Rohprod. gewinnt man durch Darst. mit Wasserdampf, Ansäuern mit H_2SO_4 und Darst. mit Wasserdampf den *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanaldehyd.* Reinigung über die Bisulfitverb. (l. in W., A., Ä.); F. 37—38°, Kp.$_8$ 73—74°. Campherähnliche M. von brennendem Geschmack; zll. Ä. und Chlf., ll. in A., Aceton, Eg., Lg., Bzl. Reduziert in alkoh. Lsg. Fehlingsches Reagens. Polarisation in Bzl.: $[\alpha]_C^{20}$ = 68,48°, $[\alpha]_D$ = 89,26°, $[\alpha]_{Hg}$ = 108,00°, $[\alpha]_F$ = 148,65°, $[M]_C$ = 105,03°, $[M]_D$ = 137,06°, $[M]_{Hg}$ = 166,41°, $[M]_F$ = 229,05°, λ_α = 619,8°. — *Semicarbazon*, $C_9H_{17}CH : N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln, F. 220—221° unter Zers. — *Oxim*, $C_9H_{17}CH : N\cdot OH$; Kp.$_8$ 116,5—117°, F. 27—28°; ll. in den üblichen Mitteln. — *Phenylhydrazon*, $C_9H_{17}\cdot CH : N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Öl; Kp.$_8$ 189—190°. Sehr zersetzlich. — *p-Nitrophenylhydrazon.* Gelbe Blättchen aus verd. A., die sich in feuchtem Zustande mit der Zeit schwarz färben. Trocken haltbar. F. 145°. Die Lsg. in A. färbt sich mit KOH tiefrot, beim Ansäuern verschwindet die Farbe. Vielleicht entsteht das Alkalisalz der aci-Form. — *p-Bromphenylhydrazon*, $C_9H_{17}CH : N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$, mittels Bromphenylhydrazin in Eg. Blättchen; F. 145—146°.

1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-β-oxypropionsäureester-1, $C_9H_{17}\cdot CH(OH)CH_2\cdot COOC_2H_5$, erhalten durch Erhitzen von 40 g Aldehyd mit 50 g Bromessigester und 30 g Zinkspänen in absol. Bzl. Öl. Kp.$_{10}$ 151—152°, Kp.$_{730}$ 264°. In Bzl. gelbgrüne Fluorescenz. — *Acetylverb.*, $C_9H_{17}CH(OCOCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$, Öl, Kp.$_{13}$ 165 bis 167°. — *Tetramethylcyclopentan-β-oxypropionsäure*, $C_9H_{17}CH(OH)CH_2\cdot COOH$, aus dem Ester mit alkoh. KOH. Krystalle aus PAe., F. 79,5—80°, Kp.$_{10}$ 191—193°, zers. sich bei 140°. — *Na-Salz*, swl. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanacrylsäure-1* (II.), erhalten 1. durch Dest. der Tetramethylcyclopentan-β-oxypropionsäure unter

Atmosphärendruck; 2. durch Kochen der Oxysäure mit Essigsäureanhydrid; 3. durch Verseifung der Acetylverb. des β-Oxypropionsäureesters mit alkoh.-wss. KOH. Krystalle, F. 101°, ll. in Ä., A., Lg., Eg., Bzl., swl. in W. Bildet mit Sodalsg. ein *Na-Salz*, Blättchen, $Kp._{10}$ 171°. Polarisation in Bzl. $[\alpha]_C^{20} = 52{,}06°$, $[\alpha]_D = 66{,}82°$, $[\alpha]_{Hg} = 79{,}90°$, $[\alpha]_F = 210{,}6°$, $[F]/[C] = 2{,}06$, $\lambda_\alpha = 642{,}6$, $[M]_C = 102{,}15°$, $[M]_D = 131{,}05°$, $[M]_{Hg} = 151{,}75°$, $[M]_F = 210{,}6°$. Permanganatoxydion führt zu Campholsäure. — *Tetramethylcyclopentan-β-brompropionsäureäthylester*, $C_9H_{17}CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus β-Oxypropionsäureester mit PBr_3. Öl. Geht bei der Vakuumdest. in *Tetramethylcyclopentanacrylsäure-1* über. *Methylester der Tetramethylcyclopentanacrylsäure*, $Kp._{12}$ 131—132°. — *Chlorid*, $C_9H_{17} \cdot CH : CH \cdot COCl$, aus der Säure mit Thionylchlorid; schwach an der Luft rauchendes Öl; $Kp._{18}$ 139°. — *Äthylester*, $Kp._{12}$ 149°, $[\alpha]_C = 44{,}91°$, $[\alpha]_D = 57{,}51°$, $[\alpha]_{Hg} = 68{,}80°$, $[\alpha]_F = 91{,}93°$, $[F]/[C] = 2{,}04$, $\lambda_\alpha = 647{,}3$, $[M]_C = 100{,}5°$, $[M]_D = 126{,}0°$, $[M]_{Hg} = 154{,}2°$, $[M]_F = 207{,}5°$.

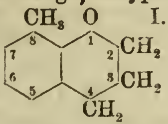


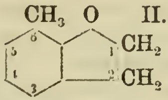


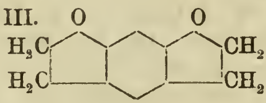
Die freie Säure lagert weder Br, noch HBr an. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanpropionsäure-1* = III., erhalten durch Reduktion der wss.-alkoh. Lsg. der Acrylsäure mit H_2 u. Ni-Katalysator; Krystalle aus verd. A.; F. 89,5—90°. Polarisation in Bzl.: $[\alpha]_C^{20} = 38{,}21°$, $[\alpha]_D = 48{,}38°$, $[\alpha]_{Hg} = 57{,}20°$, $[\alpha]_F = 75{,}29°$, $[F]/[C] = 1{,}97$, $\lambda_\alpha = 667{,}1$, $[M]_C = 75{,}78°$, $[M]_D = 113{,}37°$, $[M]_{Hg} = 137{,}06$, $[M]_F = 149{,}4°$. Ll. in Ä., Chlf., Bzl., A., Eg., schwerer in Lg. — *Mg-Salz*. Krystallblätter. — *Chlorid*, Öl, $Kp._{12}$ 129°. — *Äthylester*, $Kp._{12}$ 138°, $[\alpha]_C = 32{,}32°$, $[\alpha]_D = 40{,}95°$, $[\alpha]_{Hg} = 48{,}09°$, $[\alpha]_F = 63{,}15°$, $[F]/[C] = 1{,}95$, $\lambda_\alpha = 671{,}8$, $[M]_C = 73{,}13°$, $[M]_D = 92{,}63°$, $[M]_{Hg} = 109{,}40°$, $[M]_F = 142{,}85°$. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanmethylcarbinol-1*, $C_8H_{14}(CH_3)CHOHCH_3$, aus Tetramethylcyclopentanaldehyd-1 u. CH_3MgJ in Ä.; campherartig riechendes Öl; $Kp._{11}$ 96—98°. Oxydiert sich leicht an der Luft. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanmethylketon-1*, $C_8H_{14}(CH_3)COCH_3$, B. durch Oxydation des sekundären Carbinols mit Chromsäure in Eg. Öl; $Kp._{12}$ 96—102°. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanphenylcarbinol-1*, $C_8H_{14}(CH_3)CHOHC_6H_5$, aus dem Aldehyd und C_6H_5MgBr; $Kp._{11}$ 172—174°; F. 55°. Die Oxydation zum Keton ließ sich hier nicht durchführen. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanphenyläthylen-1* = IV., B. Zu einer Lsg. von Benzylmagnesiumchlorid in Ä. läßt man den Aldehyd in Ä. zutropfen. Die Mg-Verb. wird zers., und der Rückstand der Ätherdest. mit Essigsäureanhydrid gekocht, ohne das Carbinol $C_9H_{17}CHOHCH_2C_6H_5$ zu isolieren. Bei der Dest. geht zunächst unveränderter Aldehyd über, dann fl. Hauptfraktion, $Kp._{11}$ 147—160° und schließlich die *Acetylverb. des Carbinols*, $C_9H_{17}CH(OCOCH_3)CH_2C_6H_5$, Krystalle aus A., F. 81—82°, $Kp._{11}$ 189—192°. Die Hauptfraktion wurde mit wss.-alkoh. KOH gekocht usw. Es resultierte der KW-stoff $Kp._{11}$ 146—149°. Blau fluorescierende Blättchen aus verd. A.; F. 51°; riecht stilbenartig. (Helv. chim. Acta **3**. 272—98. 15/3. [2/2.] Basel, Organ. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

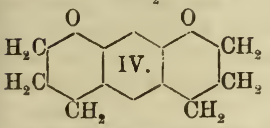
R. E. Rindfuß, P. M. Ginnings und **V. L. Harnack**, *Synthese der Chromane und Cumarane*. Teil II. (Teil I. vgl. RINDFUSZ, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 665; C. **1919**. III. 1009.) Es ist vorteilhafter für die Ausbeute, an Stelle von Zinkchlorid Phosphorpentoxyd bei der Dehydratation zu verwenden, da die halogensubstituierten Äther von diesem Reagens nicht angegriffen werden. Die Benennung der neuen Verbb. erfolgt nach dem von STÖRMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2872; C. **1903**. II. 833) vorgeschlagenen System. I. *Derivate des o-Kresols. γ-Oxypropyl-o-tolyläther*, $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(CH_3)^1(OCH_2CH_2CH_2OH)^2$. Zu einer Auflsg.

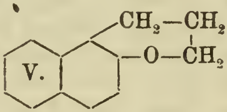
von Na in A. (absol.) wird die theoretische Menge o-Kresol gegeben u. nach dem Versetzen mit der äquimolekularen Menge von Trimethylenchlorhydrin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ausbeute: 65%; farbloses Öl, Kp.$_{42}$ 174—176°; n_D^{27} = 1,523 u. D.^{29} 1,053. — *γ-Brompropyl-o-tolyläther*, $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_4(CH_3)^1(O \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2Br)^2$. 23 g Na in 200 ccm absol. A. werden mit 108 g o-Kresol versetzt u. nach Zugabe von 405 g Trimethylenbromid (2 Mol.) 2 Stdn. gekocht. Die Ausbeute an duftig riechendem Öl beträgt 25%. Kp.$_{20}$ 154—156°; n_D^{27} = 1,535; D.^{29} 1,299. — *8-Methylchroman*, $C_{10}H_{12}O$ = I. 50 g des vorstehenden Äthers werden unter Rückfluß mit 5 g wasserfreiem $ZnCl_2$ $^1/_2$ Stde. erwärmt. Das erhaltene Öl riecht wie Kresol, Kp.$_{20}$ 114—116°; n_D^{27} = 1,542; D.^{29} 1,039. In 76%ig. Ausbeute entsteht die Verb. durch kurzes Erwärmen von 40 g P_2O_5 in 200 ccm trockenem Bzl. und 100 g *γ*-Oxypropyl-o-tolyläther.

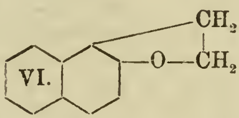

I.


II.


III.


IV.


V.


VI.

β-Oxyäthyl-o-tolyläther, $C_9H_{12}O_2 = C_6H_4(CH_3)^1(OCH_2CH_2OH)^2$. Ausbeute 72%. Farbloses Öl vom Kp.$_{20}$ 143—145°; n_D^{27} = 1,528; D.^{29} 1,079. — *β-Bromäthyl-o-tolyläther*, $C_9H_{11}OBr = C_6H_4(CH_3)^1(OCH_2CH_2Br)^2$; süß riechendes Öl. Ausbeute: 40%, Kp.$_{20}$ 133—134°; n_D^{27} = 1,544; D.^{29} 1,360. — *6-Methylcumaran*, $C_9H_{10}O$ = II. B. nach den für die 8-Methylverb. angegebenen Methoden. Die Dehydratation des *β*-Oxyäthyl-o-tolyläthers mit P_2O_5 ergibt eine 50%ig. Ausbeute; farbloses Öl vom Kp.$_{65}$ 119—120°; n_D^{27} = 1,527; D.^{29} 1,000.

II. *Derivate des p-Bromphenols.* *γ-Oxypropyl-p-bromphenyläther*, $C_9H_{11}O_2Br = Br^1 \cdot C_6H_4(OCH_2CH_2CH_2OH)^4$. B. durch Einw. von p-Bromphenolat auf Trimethylenchlorhydrin. Farbloses Öl vom Kp.$_{48}$ 206°; n_D^{22} = 1,563; D.^{24} 1,442. Ausbeute 75%. — *6-Bromchroman*, C_9H_9OBr. B. aus dem vorstehenden Äther durch Wasserabspaltung mit P_2O_5. Wasserhelles Öl von angenehmem Geruch. Kp.$_{18}$ 143—144°; n_D^{22} = 1,580; D.^{25} 1,465. — *β-Bromäthyl-p-bromphenyläther*, $C_8H_8OBr_2 = Br^1 \cdot C_6H_4(OCH_2CH_2Br)^4$. Die Ausbeute beträgt 25%. Kp.$_{16}$ 165°; F. der weißen M. 55—56°. — *4-Bromcumaran*, C_8H_7OBr. Durch Erwärmen der vorst. Verb. mit $ZnCl_2$ auf 245° farbloses Öl von angenehmem Geruch. Kp.$_{20}$ 135°; n_D^{22} = 1,555; D.^{20} 1,436. — *β-Oxyäthyl-p-bromphenyläther*, $C_8H_9O_2Br = Br^1C_6H_4(OCH_2CH_2OH)^4$. B. aus Äthylenchlorhydrin u. p-Bromphenol. Ausbeute: 40%. Kp.$_{20}$ 184°. F. 49 bis 50°. P_2O_5 gibt 4-Bromcumaran.

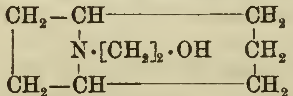
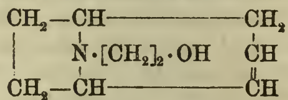
III. *Derivate des Resorcins.* *Di-β-oxyäthyl-m-phenylenäther*, $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_4 \cdot (OCH_2CH_2OH)_2^{1,3}$. Zu einer Lsg. von Na in absol. A. werden äquivalente Mengen von Resorcin und Äthylenchlorhydrin gegeben. Kp.$_{30}$ 230—234°; F. 81°, weiße M., l. in A., W. und Methyläthylketon, unl. in Ä., Bzl. und Lg. Ausbeute 40%. — *Symmetrisches Benzotetrahydrodifuran*, $C_{10}H_{10}O_2$ (III.). B. durch Dehydratation mit P_2O_5 in Methyläthylketon. Unangenehm riechende, farblose Fl. vom Kp.$_{148}$ 110 bis 113°; n_D^{22} = 1,448; D.^{25} 0,861. — *Di-γ-oxypropyl-m-phenylenäther*, $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_4(OCH_2CH_2CH_2OH)_2^{1,3}$. B. aus äquimolekularen Mengen Resorcin, Na-Alkoholat u. Trimethylenchlorhydrin. Hellgelbe, viscose Fl. Kp.$_{20}$ 246—248°; n_D^{34} = 1,529; D.^{31} 1,145. — *Symmetrisches Benzotetrahydrodipyran*, $C_{12}H_{14}O_2$ = IV. B. aus dem vorst. Äther mit P_2O_5 in Methyläthylketon. Kp.$_{75}$ 97°. n_D^{34} = 1,448. Ausbeute: 15%.

IV. *Derivate des β-Naphthols.* (Mitbearbeitet von **L. H. Brede.**) *γ-Oxypropyl-*

β-naphthyläther, $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_7OCH_2CH_2CH_2OH$. B. in 25%ig. Ausbeute auf die übliche Weise. Aus Bzl. weiße M. F. 99—99,5°. — *β-Naphthodihydropyran*, $C_{13}H_{12}O$ = V. B. durch Einw. von P_2O_5 in Toluol auf die vorst. Verb. Aus A. weiße M. vom F. 41—42° in 33%ig. Ausbeute. — *β-Oxyäthyl-β-naphthyläther*, $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_7OCH_2CH_2OH$. Aus 50%ig. A. amorphe M., aus Bzl. Krystalle vom F. 76—77°. — *β-Naphthodihydrofuran*, $C_{12}H_{10}O$ = VI. Die Dehydratation in Bzl. ergibt nur geringe Ausbeuten. Viscoses, dunkles Öl vom Kp.$_{10}$ 185°; n_D^{33} = 1,482; D.^{30} 1,0066. — *β-Bromäthyl-β-naphthyläther*, $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_7OCH_2CH_2Br$. Na-Naphthylat wird in absol. A. mit der doppelten theoretischen Menge an Äthylenbromid behandelt. Aus A. Krystalle vom F. 91,5—92,5°. Ausbeute: 30%. Verss., *β*-Naphthodihydrofuran zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 157—65. Jan. 1920. [4/11. 1919.] Urbana, Univ. of Illinois.) STEINH.

W. Dilthey und **F. Kiefer**, *Notiz über Triphenylpyridin, Acetophenonin und Acetophenin.* Die von REDDELIEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 336; C. **1920**. I. 530) gefundene Identität des „*Acetophenonins*“ von ENGLER und HEINE mit *2,4,6-Triphenylpyridin* (vgl. auch PICTET, STEHELIN, C. **1916**. II. 492; DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. [2] **94**. 71; C. **1916**. II. 1028), wird durch Mischprobe bestätigt. — *Trinitrotriphenylpyridin*, $C_{23}H_{14}O_6N_4$, farblose, haarförmige Krystalle aus Nitrobenzol, F. über 320°, zeigt weder Halochromie, noch Fluorescenz. Wird von Zn-Staub in Eg. zu einer in Eg. intensiv gelb l. Base reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 621—22. 17/4. [19/2.] Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) ILBERG.

Julius v. Braun und **Kurth Räth**, *Untersuchungen in der Tropin- und Cocainreihe. II. Mitteilung.* (1. Mitteilung s. v. BRAUN, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 235; C. **1918**. I. 549). Die Vff. stellen aus dem Nortropan durch Einführung von Resten der Form $-[CH_2]_n \cdot OH$ am Stickstoff das *β-Oxyäthylnortropan* (I.), das *γ-Oxypropylnortropan* und das *ε-Oxyamylnortropan*, sowie die Benzoesäure- u. die Tropasäureester dieser Verb. zur Unters. ihrer physiologischen Wirksamkeit dar. Pharmakologisch verhalten sich diese Verbb. im allgemeinen wie die gewöhnlichen Tropeine. Im einzelnen unterscheiden sie sich hinsichtlich der Stärke ihrer Wrkg. bedeutend. Von den drei Benzoylderivaten weist das der Oxypropylverb., sowie das entsprechende p-Aminobenzoylderivat die maximale anästhetische Wrkg. auf. Die drei Tropasäureester zeigen eine dem natürlichen Atropin ungefähr gleiche allgemeine Toxizität; von ihnen besitzt der Ester der Oxyäthylverb. die stärkste mydriatische Wrkg., während diese bei den beiden anderen Estern fast verschwindet. Um zu prüfen, ob entsprechend früheren Beobachtungen die Einführung einer Doppelbindung in den C-Ring der obigen Tropanverbb. die anästhesierende Kraft verstärkt, werden die entsprechenden Verbb. der Tropidinreihe, das *β-Oxyäthylnortropidin* (II.) und das *γ-Oxypropylnortropidin*, sowie ihre Benzoesäureester u. der

I.  II. 

Tropasäureester des ersteren dargestellt. Wie die pharmakologische Unters. zeigt, ist bei der Tropasäureverb. des Oxyäthylnortropidin keine Zunahme der mydriatischen Wrkg. gegenüber der Tropasäureverb. des Ecgoninmethylesters nachzuweisen; dagegen tritt die Verstärkung bei den Benzoylverbb. in Erscheinung, doch liegt das Optimum der Wirksamkeit nicht bei dem Derivat des Oxypropylnortropidins, sondern bei dem des Oxyäthylnortropidins, das ein sehr wirksames und ungiftiges Anaestheticum darstellt. Nach den bisher an „heterotropen“ Verbb. vom Cocain-, Tropacocain und Atropintypus gemachten Erfahrungen lassen sich für Stoffe von ausgesprochen mydriatischer Wrkg. keine Gesetzmäßigkeiten erkennen, erweist sich bei Stoffen von vorwiegend anästhetischer Wrkg. die *γ*-Stellung des Hydroxyls zum

Stickstoff in den meisten Fällen als die optimale, und steigert die Dehydrierung des Kohlenstoffsiebenringes den Grad der Wrkg.

Die Darst. des *Nortropans* aus dem Tropan erfolgt zweckmäßig nach dem Verf. von WILLSTÄTTER und IGLAUER, für das die Vff. eine ausführliche Vorschrift geben. Bei der Darst. des *Nortropidins* aus Tropidin nach dem Verf. von WILLSTÄTTER wird nicht ganz die Hälfte des Tropidins in N-Chlornortropidin umgewandelt, von dem bei der nachfolgenden Reduktion nur etwa $^1/_5$ in Nortropidin übergeht. — *N-β-Oxyäthylnortropan* (I.). Aus Nortropan und Äthylenoxyd in Chlf. in Ggw. einer Spur W. bei 40—50°. Ziemlich dicke Fl. von intensivem Geruch; Kp.$_{13}$ 127—128°. — *Hydrochlorid.* Nadeln aus A.; F. 157°. — $PtCl_4$-Salz, $C_{18}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Rote Nadeln aus W.; Zersetzungspunkt 194—196°; sll. in W. — Pikrat, $C_{15}H_{20}O_8N_4$. Gelbe Nadeln; F. 181°; ll. in h. A. — Jodmethylat, $C_{10}H_{20}ONJ$. Blättchen aus A.; F. 261°. — *Benzoyl-β-oxyäthylnortropan.* Öl. — Hydrochlorid, $C_{16}H_{22}O_2NCl$. Krystalldrusen aus A. + Ä., F. 118°. — *Tropasäureester des β-Oxyäthylnortropans.* Man erwärmt salzsaures β-Oxyäthylnortropan mit Acetyltropasäurechlorid auf dem Wasserbade und behandelt das Reaktionsprod. mit W., Öl; liefert ölige Salze. — *Jodmethylat,* $C_{19}H_{28}O_3NJ$. Blättchen aus A.; F. 137—138°. — *O-Benzoat des N-γ-Oxypropylnortropans,* $C_7H_{12}N\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Nortropan und γ-Brompropylbenzoat in Bzl. auf dem Wasserbade. Öl. — Hydrochlorid, $C_{17}H_{24}O_2NCl$. Krystallmehl aus A. + Ä.; F. 162°; zl. in A. u. Ä. — $PtCl_4$-Salz, $C_{34}H_{48}O_4N_2Cl_6Pt$, F. 192° (Zers.); fast unl. in k. W. — *N-γ-Oxypropylnortropan,* $C_7H_{12}N\cdot[CH_2]_3\cdot OH$. Beim Kochen der Benzoylverb. mit alkoh.-wss. NaOH. Ziemlich dicke Fl.; Kp.$_{22}$ 141—143°. — Pikrat, $C_{16}H_{22}O_8N_4$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 121°. — Hydrochlorid. Krystalle aus A. + Ä.; F. 155°. — $PtCl_4$-Salz. Gelbe Nadeln; F. 166°; sll. in W. — *Jodmethylat,* $C_{11}H_{22}ONJ$, F. 261°; wl. in A. — *N-p-Nitrobenzoyl-γ-oxypropylnortropan,* $C_{17}H_{22}O_4N_2$. Aus Oxypropylnortropan, Natronlauge und p-Nitrobenzoylchlorid in Ä. Gelbe Krystalle; F. 40°; ll. in organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid, $C_{17}H_{23}O_4N_2Cl$, F. 236°; wl. in h. A. — Pikrat, F. 186°. — *N-p-Aminobenzoyl-γ-oxypropylnortropan.* Aus der Nitroverb. mit $SnCl_2$. Zähes Öl. — *Dihydrochlorid,* $C_{17}H_{26}O_2N_2Cl_2$, F. 215—216°; wl. in A. — $PtCl_4$-Salz, $C_{17}H_{26}O_2N_2Cl_6Pt$, F. 217° (Zers.); wl. in W. — Pikrat, $C_{23}H_{27}O_9N_5$, F. 150°; wl. in A. — *Acetylverb.*, Fl. — Pikrat, $C_{25}H_{29}O_{10}N_5$. Gelbes Krystallpulver aus A. + Ä.; F. 113°. — *Tropasäureester des N-γ-Oxypropylnortropans,* Öl. — *Jodmethylat,* $C_{20}H_{30}O_3NJ$. Krystalldrusen aus A.; F. 111°. — *Benzoyl-N-ε-oxyamylnortropan.* Aus Nortropan, Natronlauge und ε-Bromamylbenzoat in Ä., Öl. — Hydrochlorid, $C_{19}H_{28}O_2NCl$. Pulver (aus A. + Ä.); F. 181°; sll. in A. — $PtCl_4$-Salz, $C_{38}H_{56}O_4N_2Cl_6Pt$. Krystalle aus A.; F. 176°. — Pikrat, $C_{25}H_{30}O_9N_4$, F. 112—113°; wl. in A. — *N-ε-Oxyamylnortropan,* $C_7H_{12}N\cdot[CH_2]_5\cdot OH$. Durch Verseifen der Benzoylverb. Ziemlich dicke Fl.; Kp.$_{20}$ 174—176°. — Pikrat. Gelbe Blätter aus A.; F. 97°. — $PtCl_4$-Salz. Gelbe Nadeln; F. 202°; sll. in W. — Jodmethylat, $C_{13}H_{26}ONJ$. Krystalle aus A.; schm. nicht bis 270°. — *Tropasäureester des N-ε-Oxyamylnortropans,* Öl; liefert ölige Salze und ein öliges Jodmethylat, das beim Lösen in W. oder A. in das Jodmethylat des Oxyamylnortropans übergeht. — Hydrochlorid, $C_{21}H_{33}O_3NCl$. Öl. — *N-β-Oxyäthylnortropidin* (II.). Aus Nortropidin und Äthylenoxyd in Chlf. in Ggw. von wenig W. bei 40—50°. Ziemlich dicke Fl.; Kp.$_{12}$ 115—117°. — $PtCl_4$-Salz. Gelbe Nadeln, F. 158°; sll. in W. — Pikrat, $C_{15}H_{18}O_8N_4$. Orangefarbene Blättchen aus A.; F. 162°. — *Jodmethylat,* $C_{10}H_{18}ONJ$. Krystalle; schm. nicht bis 270°; wl. in k. A. — *o-Benzoylderivat,* Öl. — Hydrochlorid, $C_{16}H_{20}O_2NCl$, Krystalle aus A.; F. 184°. — *o-Tropylderivat.* Mit Acetyltropasäurechlorid dargestellt, Öl; gibt ölige Salze und ein öliges Jodmethylat. — *$PtCl_4$-Salz des Chlormethylats,* $C_{38}H_{52}O_6N_2Cl_6Pt$. Gelbes Krystallpulver; beginnt bei 120° sich dunkel zu färben; schm. bei 139° (Zers.). — *Benzoyl-N-γ-oxypropylnortropidin,* $C_7H_{10}N\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CO\cdot$

C_6H_5. Aus Nortropidin mit γ-Brompropylbenzoesäureester in Bzl. Ziemlich dickes Öl. — Hydrochlorid, $C_{17}H_{22}O_2NCl$. Krystallpulver aus A. + Ä., F. 165—167°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 601—14. 17/4. [14/2.] Berlin, Chem. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) Schmidt.

P. Karrer und **H. Weidmann**, *Glucoside V. Synthese des β-Gaultherins, des β-Tetraacetylglucosidoanthranilsäuremethylesters und des β-Glucosidoresorcylsäuremethyläthers.* (Vgl. Helv. chim. Acta **2**. 425; C. **1920**. I. 385.) Der durch Methylieren der β-Glucosidosalicylsäure in eiskalter alkoh. Lsg. mittels Diazomethan in Ä. erhaltene *Methylester*, $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)(COOCH_3)$, zeigte andere Eigenschaften als das natürliche Gaultherin. Dieses wird durch Gaultherase, nicht durch Emulsin gespalten. Das synthetische Prod. wird durch Emulsin zerlegt. Das Gaultherin ist also ein α-Glucosid, das synthetische Prod. das zugehörige β-Glucosid. Das Tetraacetylderivat, $C_6H_4[O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4](COOCH_3)$, ist mit acetyliertem Gaultherin (s. Mauthner, Journ. f. prakt. Ch. [2] **97**. 217; C. **1918**. I. 712) nicht identisch. Durch Einw. von Diazomethan auf Tetracetyl-N-β-glucosidoanthranilsäure wurde der entsprechende Methylester gewonnen. Nach der l. c. angegebenen Methode, Umsatz der Ag-Salze von Oxy-, bezw. Amidocarbonsäuren mit Acetobromglucose wurde das β-Glucosid der 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure hergestellt (Verseifung der Acetylverb.). Gleichzeitig entsteht der Tetraacetylglucoseester der Säure. Die Verb. wird durch Emulsin gespalten. — *β-Glucosidosalicylsäuremethylester*, $C_{14}H_{18}O_8$. Krystalle mit 1 Mol. A.; F. 90—92°; ll. in A. u. W. F. der alkoholfreien Verb. 105°. Mit $FeCl_3$ keine Färbung. Wird durch Emulsin gespalten. $[\alpha]_D^{15} = -53{,}45°$. — *β-Tetraacetylglucosidosalicylsäuremethylester.* Nadeln aus verd. A.; F. 154°; wl. in W., ll. in A. ~~$[\alpha]_D^{13} = -44{,}77°$. —~~ *β-Tetraacetylglucosidoanthranilsäuremethylester*, $C_{22}H_{27}O_{11}N$, Krystalle; F. 165°. Unl. in W. und Laugen; l. in A.; sll. in Pyridin, Essigester. $[\alpha]_D^{15} = -54{,}88°$. — Wird ein Gemenge von 13,5 g Ag-Salz der 2 Oxy-4-methoxybenzoesäure mit 22 g Acetobromglucose in Xylol aufgekocht, das Filtrat mit NH_3 ausgezogen und mit HCl angesäuert, so fällt *β-Tetraacetyl-2-oxy-4-methoxybenzoesäure* aus (Krystalle aus A.; F. 160°; ll. in Alkalien, A., Ä., Pyridin, Essigester, unl. in W. $[\alpha]_D^{15} = -48{,}81°$). Aus der Xylolmutterlauge krystallisiert *2-Oxy-4-methoxybenzoesäure-β-tetracetylglucoseester*, $C_{22}H_{26}O_{13}$ (Krystalle aus A.; F. 147°; wl. in W. u. k. A.; besser l. in h. A.; ll. in Pyridin u. Essigester. $[\alpha]_D^{16} = -45{,}37°$). — *β-d-Glucosido-2-oxy-4-methoxybenzoesäure*, $C_{14}H_{18}O_9$. B. durch Erhitzen der Tetraacetylverb. mit Baryt. Krystalle aus W.; F. 163°; sll. in h. W., zll. in k. W.; ll. in Pyridin, weniger in A., kaum in Ä., Essigäther, Lg. Wird durch Emulsin gespalten. $[\alpha]_D^{14} = -81{,}55°$. (Helv. chim. Acta **3**. 252—57. 15/3. [31/1.] Chem. Lab. Univ. Zürich.) Schönfeld.

P. Karrer, *Glucoside VI. Beitrag zur Konstitution und Konfiguration der Glucoside.* (Vgl. Helv. chim. Acta **3**. 252; vorst. Ref.) Pictet hat gezeigt, daß bei der Vakuumdest. von Stärke und Cellulose, ferner von manchen Glucosiden (s. Pictet, Goudet, Helv. chim. Acta **2**. 698; C. **1920**. I. 653) *Lävoglucosan* entsteht. Der Traubenzucker, der nur Spuren von Lävoglucosan ergab, ist α-Glucose. Die Lävoglucosan liefernden Glucoside Arbutin usw. sind β-Glucoside. Dies führte zu der Annahme, daß die Konfiguration des Zuckers maßgebend sei dafür, ob Lävoglucosan entsteht oder nicht. Aus α-Glucose wurde *β-Glucose* hergestellt u. im Vakuum destilliert. Es wurden große Mengen *Lävoglucosan* erhalten. Daraus leitete Vf. folgendes ab. 1. Lävoglucosan ist ein Umwandlungsprod. der β-Glucose und damit auch einzelner β-Glucoside und entsteht aus ihnen durch Vakuumdest. Daß die Atomgruppierung des Lävoglucosans der *Stärke* und *Cellulose* zugrunde liegt, ist möglich, aber nicht notwendig. 2. Stärke und Cellulose haben vielleicht teilweise wenigstens β-glucosidische Bindungen. Vf. zieht es vor, die γ-glucosidische

Formel für die Glucoside u. Acetobromglucose zu verwenden. (Helv. chim. Acta **3**. 258—60. 15/3. [31/1.] Zürich.) SCHÖNFELD.

E. Biochemie.

Pierre Girard, *Osmose und Ionendiffusion durch eine polarisierte Scheidewand.* (*Physikalische Beiträge zur Zellernährung.*) Eine physiologische Scheidewand, eine neutrale Membran, ist der Sitz eines eigentümlichen Polarisationsphänomens, wenn sie zwei Elektrolytlsgg., die sauer oder auch alkal. sein können, trennt. Diese Polarisation, die keine Energiequelle von außen her erfordert, bringt in dem Materialaustausch zwischen den beiden Elektrolyten wesentliche Veränderungen hervor. Zunächst gibt sie zu einer Osmose Veranlassung, die durch eine Anzahl von elektrischen Faktoren bedingt ist, und die sich von der klassischen Osmose durch das Gesetz unterscheidet, das das Konz.-Gefälle betrifft. Sehr häufig verläuft diese Osmose im umgekehrten Sinne der PFEFFERschen. Die Erscheinung kommt auf eine Art Semipermeabilität in bezug auf die beiden Ionen eines Elektrolyten hinaus. Derartige Erscheinungen elektrischer Osmose werden auch bei den Blutkörperchen gezeigt. (Journ. de Chim. physique **17**. 383—408. 30/11. [Juli] 1919. Paris.) BYK.

Raphael Dubois, *Zur Mitteilung von Felix Regnault über eine neue Auffassung der Phänomene des Lebens.* (Vgl. REGNAULT, C. r. soc. de biologie **82**. 1280; C. **1920**. I. 532.) Wichtig für das Leben hält Verf. das „*Bioproteon*", welches keine besondere Art, sondern nur einen Übergangszustand des „Proteons" darstellt. Es ist ein sehr instabiles Hydrogel, mehr oder minder fest bis fl., und besteht aus einer Verb. von W. mit organischen, nicht krystallisierbaren Stoffen, welche aber Pseudokrystalle zu bilden vermögen. Der Wassergehalt wechselt in den Zellen, die höchsten sind die an W. reichsten (Gehirn, Muskulatur). Die Zellen sind teilungsfähig, bis sie zu „Vacuoliden" geworden sind. — Die Neueinführung des Wortes „*Energide*" durch REGNAULT war überflüssig. (C. r. soc. de biologie **83**. 286—88. 13/3.*) ARON.

4. Tierphysiologie.

A. Böttner, *Zur Collargoltherapie des chronischen Gelenkrheumatismus mit besonderer Berücksichtigung der Collargolanaphylaxie.* (*Ein neuer Behandlungsvorschlag.*) Intravenöse Collargolinjektionen bewirken durch Auslösung von Herdrkk. zunächst eine vorübergehende Verschlechterung, dann eine offensichtliche Besserung des Zustandes der Patienten. Bei wiederholten Einspritzungen nehmen die Herdrkk. die für den therapeutischen Effekt von Bedeutung sind, ab. Um dies zu vermeiden, empfiehlt Vf., die Collargoleinspritzungen im anaphylaktischen Intervall auszuführen. (Münch. med. Wchschr. **67**. 341—43. 19/3. Königsberg, Med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

R. Stafford Foss, *Behandlung der weiblichen Gonorrhoe.* Eine Lsg. von 1 g *Methylenblau* in 25% Glycerinwasser hat sich gut bewährt. (Brit. Medical Journal **1920**. 434. 27/3.) JOACHIMOGLU.

Martin Friedemann, *Neosalvarsan versehentlich intern genommen.* 1,8 Neosalvarsan innerhalb 6 Tagen per os genommen, haben keine Krankheitssymptome hervorgerufen und Patientin von ihren Oxyuren befreit. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 142—44. 1/3.) JOACHIMOGLU.

Oswald Schwarz, *Untersuchungen über die Physiologie und Pathologie der Blasenfunktion. Die genuine Pollakisurie und die Prinzipien ihrer Behandlung.* Intravenöse Einspritzungen mit *Afenil* (Hersteller: KNOLL) haben bei Pollakisurie in einer Reihe von Fällen eine Herabsetzung des Harndranges bewirkt. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 210—44. 4/3. Wien, Urolog. Abt. d. allg. Poliklinik.) BORINSKI.

Wilhelm Rosenthal, *Über Cesol.* Cesol (vgl. Süddeutsch. Apoth.-Ztg. **59**.

616; C. **1919**. IV. 1021) hat sich bei rechtzeitiger Anwendung gegen Verstopfung, Magenerweiterung usw. gut bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **28**. 154—56. 3/4. Friedeberg.) Borinski.

6. Agrikulturchemie.

Victor Hohenstein, *Die ostdeutsche Schwarzerde (Tschernosem) mit kurzen Bemerkungen über die ostdeutsche Braunerde.* Die typische Schwarzerde ist eine regionale klimatische, in Steppengebieten entstandene Bodenform. Der Feuchtigkeitmangel im Sommer und Herbst und der Frost im Winter verhindern einen genügenden Humusabbau, so daß der Humus dem Boden in reichem Maße erhalten bleibt. Der Humus der Schwarzerde ist strukturlos. Er ist aus kolloidaler Lsg., welche den Boden von oben nach unten durchtränkt hat, ausgefällt und umrindet das ganz mineralische Bodengewebe in feiner Verteilung. Er ist infolge des V. von Carbonaten meist mit Erdalkalibasen adsorptiv gesättigt und daher neutral bis schwach alkal. — Die Schwarzerdeböden der Provinzen Brandenburg, Pommern, Westpreußen, Ostpreußen, Posen und Schlesien werden auf Grund eingehender örtlicher Unters. beschrieben. Unter der Schwarzerde, bezw. dem Lehm liegt bei kalkhaltigem Muttergestein ein kräftiger, weißlicher Carbonathorizont (Infiltrationzone), während die darüberliegenden Gebilde zumeist kalkarm sind (Entkalkungzone). Von den früher ziemlich zahlreich als Schwarzerdegebiete beschriebenen V. haben sich als echte Schwarzerde nur erwiesen: Pyritzer Weizenacker (Pommern), Umgebung von Mewe (Westpreußen), Weichselgehänge südlich Kulm (Westpreußen), Kujawien (Posen), Breslauer Gegend (Schlesien). — Die Böden in der Umrandung der Schwarzerdegebiete gehören meist den Braunerden an. Das sind stärker ausgewaschene Böden (Waldböden) mit mächtiger Entkalkungzone u. einem rotbraunen Unterboden, also deutlichen Anzeichen einer schwach podsoligen Ausbildung. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **9**. 1—31. 125—78. 1919. Halle a. d. S. Geol. und landwirtschaftl. Inst. d. Univ.) Bister.

R. Kuráž und **W. Himmelbaur**, *Bericht über die Anbauergebnisse der Jahre 1917 und 1918 mit gelbsamiger Sojabohne in Österreich.* Die Verss. haben die von Kuráž (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **20**. 177; C. **1917**. II. 702) bei Anbauverss. in den Jahren 1914—1916 gemachten Erfahrungen bestätigt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Deutsch-Österr. **22**. 251—56. November-Dezember 1919. Komitee zur staatl. Förderung der Kultur von Arzneipflanzen in Österreich.) Rühle.

Gustav Köck, *Über die Bedeutung des Uspuluns als Pflanzenschutzmittel, speziell als Saatgutbeizmittel.* Uspulun (F. Bayer & Co. in Leverkusen bei Cöln a. Rhein) besteht aus Na_2SO_4, NaOH, Chlorphenolquecksilber und einem Anilinfarbstoff. Die an Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Gemüsepflanzen (Kraut, Spinat, Carotten) und Leguminosen (Erbsen) angestellten Verss. ergaben, daß Uspulun ein wertvolles, gegenüber $CuSO_4$ hochwertigeres Pflanzenschutzmittel ist. Zwei große Vorteile des Uspuluns sind die praktische Unmöglichkeit einer Verbeizung des Saatgutes u. die Möglichkeit der gleichzeitigen Bekämpfung der Brandkrankheiten und des Schneeschimmels. Das Benetzungsverf. scheint auf die stärkeren Konzz. des Uspuluns nicht sicher zu wirken; für das Tauchverf. ist die Verwendung einer 0,5%ig. Uspulunlsg. — bei einem Gehalte des Uspuluns an 20% des Chlorphenolquecksilber — zu empfehlen bei 1-stdg. Beizdauer für Weizen und Roggen oder 2-stdg. bei Gerste und Hafer und $^1/_2$-stdg. bei Leguminosen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Deutsch-Österr. **22**. 257—84. November-Dezember 1919. Wien II. Trunnerstr. 1. Staatl. landw.-bakt. u. Pflanzenschutzstation.) Rühle.

Schluß der Redaktion: den 17. Mai 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 24. (Wiss. Teil.) 16. Juni.

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

H. Brunswig, *Wilhelm Will.* Nachruf mit besonderer Hervorhebung der Verdienste WILLS für die Sprengstoffindustrie. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **15**. 61—63. 1/3.) ZAHN.

G. Filaudeau, *Eugène Collin.* Nachruf. (Ann. des Falsifications **12**. 328—29. Nov.-Dez. 1919.) MANZ.

Humboldt, Liebig und **Dumas**. *Zum 150 jährigen Gedenken Alex. v. Humboldts.* Gelegentlich der 150. Wiederkehr des Geburtstags ALEX. V. HUMBOLTS wird an Hand der HOFMANNschen Rede zur Enthüllung des Liebigdenkmals an den fördernden Einfluß erinnert, den HUMBOLDT auf LIEBIGS Entw. gehabt hat. (Pharm. Monatsh. **1**. 2—7. 1/1.) BACHSTEZ.

Humboldt, Liebig und **Dumas**. *Zum 150 jährigen Gedenken Alex. v. Humboldts.* An Hand eines Auszugs aus dem HOFMANNschen Nachruf auf DUMAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. Ref. 629) wird an die Förderung erinnert, die DUMAS durch HUMBOLDT erfahren hat. (Pharm. Monatsh. **1**. 17—24. 1/2.) BACHSTEZ.

Karl Dieterich †, *Nachruf.* (Pharm. Zentralhalle **61**. 175—76. 25/3.) MANZ.

R. Lorenz und **W. Eitel**, *Zur Ableitung der Smoluchowskischen Formel der örtlichen Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde.* An Stelle der mathematisch nicht ganz einwandfreien Ableitung der SMOLUCHOWSKIschen Verteilungsgleichung in einer früheren Abhandlung (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 293; C. **1914**. I. 2082) wird auf Anregung von R. VON MISES eine andere Ableitung gegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 254—55. 27/2. 1920. [2/8. 1919.] Inst. f. Physik. Chemie u. mineral.-petrograph. Inst. d. Univ. Frankfurt a. M.) J. MEYER.

F. Hocheder, *Über die Natur der chemischen Bindung, ein Versuch, die Begriffe Nebenvalenz und Molekülverbindung auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen.* Vf. nimmt an, daß der chemischen Bindung reale Existenz zukommt, daß also der übliche Valenzstrich das Bild eines wirklich vorhandenen Kraftfeldes ist. Ebenso wie sich zwei stromdurchflossene Drähte anziehen und parallel aneinander zu lagern suchen, sollen sich auch die Bindungen zweier chemischer Moleküle einander anziehen und parallel aneinander lagern. Das Wesen der Molekülverbindung besteht also darin, daß zwei ursprünglich ganz selbständige Gebilde oder gesättigte Teilmoleküle infolge der gegenseitigen Aneinanderlagerung von zwei in ihnen vorkommenden Bindungen zu einem neuen System zusammentreten, das durch die Parallellagerung und Anziehung der Bindungen in sich festen Halt besitzt. Diese „Parallelassoziation“ wird auch auf kompliziertere Verbb. ausgedehnt. Zu den bisherigen stereochemischen Theorien tritt damit noch eine neue räumliche Vorstellung, welche sich mit der gegenseitigen Orientierung zweier chemischer Bindungen und damit auch mit der gegenseitigen Lage der vier, die Endpunkte derselben darstellenden Atome befaßt. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 129—48. 27/2. 1920. [13/9. 1919.] Halle a. S.) J. MEYER.

Ernst Cohen, C. W. G. Hetterschij und **A. L. Th. Moesveld**, *Piezochemische Studien* XVI. *Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege.* (XV.[1] vgl. COHEN und MOESVELD, Ztschr. f. physik. Ch. **93**. 385; C. **1919** III. 297.) Bei der Best. von Q in der BRAUNschen Formel stößt man auf Schwierigkeiten, wenn die Gleichung auf Elektrolyte angewendet wird. Diese Schwierig-

[1]) Die im früheren Referat angegebene Zahl VII. ist falsch.

keiten lassen sich durch Anwendung geeigneter elektrischer Methoden beheben. Als Versuchssubstanz diente *Cadmiumjodid*, dessen Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei 30,00° zu $\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_\pi = +0{,}1003 \pm 0{,}001 \frac{\text{g pro 100 g Lsg.}}{\text{Grad}}$ gefunden wurde, während sich der Druckkoeffizient der Löslichkeit bei 30,00° zu $\left(\frac{\delta x}{\delta \pi}\right)_T = -0{,}00390 \pm 0{,}0002$ Proz./Atm., die fiktive Volumänderung beim Lösen des Stoffes in einer gesättigten Lsg. zu $\varDelta V = +0{,}0191 \pm 0{,}0003$ ccm/g u. die fiktive Lösungswärme zu $Q = -3{,}71 \pm 0{,}07$ Gammcalorien ergab. Eine Prüfung der Braunschen Gleichung mit diesen Werten zeigte, daß diese Formel die Tatsachen innerhalb der Versuchsfehler genau wiedergibt. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 210—32. 27/2. 1920. [1/8. 1619.] Utrecht, van't Hoffsches Lab.) J. Meyer.

W. P. Jorissen, *Die molekulare Assoziation der Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, abgeleitet aus dem Siedepunkte und aus dem spezifischen Gewichte bei dieser Temperatur.* Um zu entscheiden, ob eine Fl. aus Molekülen derselben Größe wie im gasförmigen Zustande besteht, kann man sich zweier empirischer Formeln von Groshans (Ann. der Physik [4] **61**. 142; C. **98**. 322) bedienen, die zu der Gleichung $n = \frac{193\, M^2}{T^2 \cdot d}$ führen. Hier bedeutet M das Molekelgewicht einer Verbindung von n Atomen C, H u. O im gasförmigen Zustande, T den Kp. und d die D. bei dieser Temp. Bei assoziierten Stoffen wird n zu klein gefunden. Die Prüfung an 36 organischen Stoffen bestätigte diese Gleichung. (Journ. de Chim. physique **18**. 25—27. 28/2. 1920. [28/10. 1919.] Lab. f. anorg. Chemie an d. Univ. Leyden.) J. Meyer.

H. Stocker, *Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässerigen Salzlösungen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 149—80. 27/2. 1920. [15/9. 1919.]. — C. **1916**. I. 729.) J. Meyer.

N. Bach, *Ausflockende Kräfte einiger Elektrolyte.* (*Trübungszahl.*) Die ausflockende Wrkg. von Elektrolyten läßt sich auf Grund der Trübung, die in einer kolloidalen Lsg. hervorgerufen wird, genau messen. Die Anzahl von ccm der Normallsg. des Elektrolyten, die zur Erreichung einer bestimmten Trübung notwendig ist, wird als *Trübungszahl* (nombre d'opacité) bezeichnet. Das Verhältnis der Trübungszahlen zweier Elektrolyten hängt nur von der Natur der kolloidalen Lsg. ab. Vielleicht ist es vom Kolloid unabhängig. Das Verhältnis der Koagulationskräfte ist umgekehrt dem Verhältnis der Trübungszahlen. Die gemessenen Koagulationskräfte verschiedener Salze haben die Reihenfolge $Cs^{\cdot} < Rb^{\cdot} < NH_4^{\cdot} < K^{\cdot} < Na^{\cdot} < Li^{\cdot}$ und $Cl' < Br' < J'$. Bei den Halogenionen sind die Unterschiede ihrer Entladungspotentiale proportional den Unterschieden ihrer ausflockenden Kräfte. Es wurden dann die ausflockenden Wrkgg. der Gemische von KCl mit einigen gleichionigen Salzen bestimmt. Es zeigte sich, daß die koagulierende Kraft dieser Gemische additiv ist. Gegen Spuren von polyvalenten Verunreinigungen sind die kolloidalen Lsgg. außerordentlich empfindlich. (Journ. de Chim. physique **18**. 46—64. 28/2. [10/1.] Lausanne.) J. Meyer.

W. Grenville Horsch, *Potentiale der Zink- und Cadmiumelektroden.* Zunächst versuchte Vf., das Elektrodenpotential von Zn, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, aus Messungen an Zellen mit Sulfatlsgg. zu erhalten. Aber weder mit Hg_2SO_4, noch mit $PbSO_4$ ergaben sich befriedigende Resultate. Günstiger stellten sich in dieser Beziehung die Chloride. Es wurden dabei Zellen des Typus gemessen: M : MCl_2 : AgCl : Ag und H_2 : HCl(0,01-n.) : AgCl : Ag, wo M entweder Zn oder Cd ist. Hierbei war Konstanz und Reduzierbarkeit gut. Die zweite Zelle gestattet, die EK. zu berechnen, die der freien Energie der B. von AgCl in n. H- und Cl-Lsg. entsprechen würde. Weiter führt sie dann zusammen mit der ersten

Zelle auf das gesuchte Normalpotential. Die Apparatur bestand aus einem Potentiometer und einem Ölbad. Die Zellen werden im einzelnen beschrieben. Die Metallelektroden bestanden aus Material, das durch rasche Elektrolyse der Chloride niedergeschlagen war. Die fl. Amalgame enthielten 3,6% Zn, bezw. 4,6% Cd. Die Dissoziation der Lsgg. wurde in der Weise behandelt, daß die aus der Leitfähigkeit sich ergebende als richtig angenommen wurde. Der Konz.-Bereich der Zn-Lsgg. erstreckte sich von 0,0003-n. bis zu 0,01-n., der der Cd-Lsgg. von 0,0001-n. bis zu 6,61-n. (Sättigung). Die Temp. betrug 25°. Das Normalpotential von Zn ergab sich zu 0,758 $\pm$ 0,002 Volt und das von Cd zu 0,3992 $\pm$ 0,0010 Volt. Die freie Verdünnungsenergie von Cd- u. Zn-Chloridlsgg. wird sus den EK. der verschiedenen konz. Lsgg. berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1787—1800. November. [20/8.] 1919. Univ. von Californien, BERKELEY. Chem. Lab.) BYK.

Arthur W. Thomas und **Mabel E. Baldwin**, *Entgegengesetzte Wirkungen der Chloride und Sulfate auf die Wasserstoffionenkonzentration von Säurelösungen.* Zur Best. der *Wasserstoffionenkonzentration* ist eine WOLFFsche 15000 Ohm-Brücke mit einem Galvanometer zur Best. des Nullpunktes verwendet. Als H_2-Elektrode ist eine BROWN-SHARPEscher Platindraht (Nr. 16), eingeschmolzen in ein Glasrohr, in die Clarkzelle (vgl. CLARK, Journ. Biol. Chem. **23**. 475; C. **1915**. II. 1205) eingesetzt. Das Kalomelelement besteht aus einer 3,5 molaren KCl-Lsg., die mit Kalomel gesättigt ist. (Vgl. FALES, VOSBURGH, Journ. Chem. Soc. London **40**. 129; C. **1919**. I. 897.) Die EK. ist mittels einer Westonzelle bestimmt. Der H_2 wird durch gesättigte $HgCl_2$-Lsg., $KMnO_4$, alkal. Pyrogallollsg. und Baumwolle filtriert. Die Salzbrücke zwischen dem H_2 und dem Kalomelelement besteht aus einer gesättigten KCl-Lsg. Die untersuchten Chloride ergeben in bezug auf ihre Fähigkeit, die Wasserstoffionenkonzentration zu erhöhen folgende Reihe $MgCl_2 > BaCl_2 > LiCl > NaCl > NH_4Cl = KCl$. Aus den zahlreichen, dem Original beigefügten Tabellen und Kurven ist die entgegengesetzte Wrkg. der *Chloride* und *Sulfate* auf die Wasserstoffionenkonzentration ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1981 bis 1990. Dez. [23/9.] 1919. New York, Columbia-Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

see errata p. 92 p. 1566

Emile Blanc, *Bestimmung der Dissoziationskonstanten einiger anorganischer Säuren.* Es wurden die verschiedenen Dissoziationskonstanten mehrbasischer anorganischer Säuren durch Leitfähigkeitsmessungen, durch Bestimmen der Neutralisationskurven nach der Leitfähigkeits- und nach der Potentialdifferenzenmethode, und durch Best. des Hydrolysengrades einiger Salze gemessen. Bestimmt wurde bei 25° der Hydrolysengrad der Salze Na_2HPO_3, NaH_2AsO_3, Na_2HAsO_3, Na_3AsO_4, Na_2SeO_3, $NaHTeO_3$, Na_2TeO_3, $NaHTeO_4$, Na_2TeO_4, K_2MoO_4 und K_2WO_4. Die gemessenen Dissoziationskonstanten bei 25° sind folgende:

H_3PO_3	$K_2 = 2\cdot10^{-5}$	H_2TeO_3	$K_1 = 2\cdot10^{-3}$
H_3AsO_4	$K_2 = 4\cdot10^{-5}$	H_2TeO_3	$K_2 = 1\cdot10^{-8}$
H_3AsO_4	$K_3 = 6\cdot10^{-10}$	H_6TeO_6	$K_1 = 6\cdot10^{-7}$
H_2SeO_3	$K_1 = 2\cdot10^{-3}$	H_6TeO_6	$K_2 = 4\cdot10^{-11}$
H_2SeO_3	$K_2 = 5\cdot10^{-8}$		

(Journ. de Chim. physique **18**. 28—45. 28/2. 1920. [24/12. 1919.] Lausanne.) J. MEYER.

Leonard B. Loeb, *Über die Natur des gewöhnlichen Gasions.* Vf. erörtert alle bisher aufgestellten Theorien über die Natur des Gasions und kommt zu dem Schluß, daß unter Berücksichtigung der neuesten experimentellen Ergebnisse die von SUTHERLAND vorgeschlagene vor allen anderen den Vorzug verdient. (Journ. Franklin Inst. **184**. 775—804. Dez. 1917. Washington, D. C. U. S. Bureau of Standards.) BUGGE.

P. Lenard, mit Beiträgen von **W. Weick** und **Hans Ferd. Mayer**, *Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger.* III. *Wanderungsgeschwindig-*

keit kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien. (Vgl. Ann. der Physik [4] **40**. 393; C. **1913**. II. 211.) Vff. geben die Faktoren an, welche je nach der M. des wandernden Partikels zur einfachen Formel für die Wanderungsgeschwindigkeit treten, um die Molekularbewegung des Mediums und des Partikels, einschließlich der Ungleichheiten der Geschwindigkeiten und der Weglängen erschöpfend zu berücksichtigen. Es werden weiter die verschiedenen Möglichkeiten des Verhaltens der Mediummoleküle an der Oberfläche des wandernden Partikels in ihrem Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit untersucht, so daß außer dem gewöhnlich angenommenen Falle elastischer Reflexion an glatter Kugelfläche und andere, hiervon extrem verschiedene Grenzfälle berücksichtigt sind. Dann wird von den dem Vorstellungskreis der kinetischen Gastheorie entnommenen Resultaten zum Stokes-Kirchhoffschen Widerstandsgesetz also zur Hydrodynamik übergegangen Die Lücke zwischen beiden Vorstellungsweisen, die bei Partikeln von mittlerer Größe zu existieren scheint, wird überbrückt. Es werden einige Anwendungen auf elektrolytische Ionen gegeben. (Ann. der Physik [4] **60**. 329—80. 13/11. [6/8.] 1919. Heidelberg, Radiologisches Inst. der Univ.) Byk.

Karl Przibram, *Einpolige elektrische Figuren und Elektronenaffinität.* Eine photographische Platte wird mit der Schicht noch oben auf eine Metallplatte gelegt, auf die Schicht eine drahtförmige Elektrode aufgesetzt und zwischen Elektrode und Metallscheibe plötzlich eine hohe elektrische Spannung angelegt. Je höher die letztere ist, desto verzweigter werden die Büschelfäden beim Entwickeln der Platte. Bei Verss. in verschiedenen Gasatmosphären ergeben sich Unterschiede in der Reihe N, H, O, Cl, welche mit der Elektronenaffinität dieser Gase in Beziehung stehen. (Photogr. Korr. **57**. 64—66. Februar. Wien.) Liesegang.

K. Fajans, *Die Energie der Atombindungen im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.* Den bei Verbrennung des gasförmigen Propans mit Sauerstoffgas zu CO_2 u. H_2O auftretenden Wärmeeffekt kann man sich nach J. Thomsen (Thermochemische Unterss. IV [1886]) zerlegt denken in den Energieverbrauch, der nötig ist, um die acht Bindungen C-C zu lösen, und in den Energiegewinn, der bei der Verbrennung von acht freien H-Atomen und drei freien C-Atomen erzielt wird. Man gelangt so zu einer Gleichung mit vier Unbekannten: x = Bildungswärme einer C-H-Bindung, y = Bildungswärme einer einfachen C-C-Bindung in Verbb., z = Bildungswärme gasförmiger CO_2 aus 1 g-Atom atomarem C und molekularem O, v = Bildungswärme des fl. W. aus 1 g-Atom H und molekularem O. Es war bisher auch mit Hilfe weiterer Gleichungen, die sich aus der Anwendung der Thomsenschen Betrachtung auf Homologe des Propans ergaben, nicht möglich, die einzelnen Unbekannten zu ermitteln. Vf. zeigt, daß dies Problem für gesättigte KW-stoffe lösbar wird, wenn man die Unters. auf den Diamanten ausdehnt, dessen Struktur seit kurzem bekannt ist. Die Verbrennungswärme des Diamanten (9,44 *k*-cal./1 g-Atom) kann als algebraische Summe zweier Energiegrößen betrachtet werden: des Wärmeverbrauchs bei Überführung des Diamanten in den Zustand des einatomigen C-Dampfes (Sublimationswärme des Diamanten) und der Verbrennungswärme (z) des Dampfes zu CO_2. Im Diamanten ist jedes C-Atom mit vier anderen in gleicher Weise verbunden. Bezeichnet man den Energieverbrauch beim Lösen einer solchen Bindung mit y', so wird die Sublimationswärme des Diamanten durch $2\,y'$ ausgedrückt, und es ist $z - 2\,y' = 94{,}4$ *k*-cal. Andererseits läßt sich ableiten, daß $z - 2\,y = 98 \pm 8$ *k*-cal. ist. Durch Subtraktion ergibt sich $y' - y = 2 \pm 4$ *k*-cal., d. h. die Bildungswärmen einer Bindung $C - C$ in gesättigten KW-stoffen einerseits und im Diamanten andererseits sind nahezu gleich. Von den eingangs erwähnten vier Unbekannten kann v aus der annähernd bekannten Dissoziationswärme des molekularsn H-Gases ermittelt werden: man findet $v = 74{,}4 \pm 2{,}8$ *k*-cal., so daß nunmehr das Problem der Zer-

legung der Verbrennungswärmen der KW-stoffe auf die Best. der Sublimationswärme $2y'$ des Diamanten zurückgeführt wird. Unter Zugrundelegung des Wertes $2y' = 287$ k-cal. erhält man dann: $z = 381$ k-cal., $y = 137{,}5$ k-cal., $x = 117$ k-cal. Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich u. a. das Problem der Bildungswärmen der organischen Verbb. befriedigender behandeln als bisher, was durch Berechnung dieser Größen für *Methan*, *Äthan*, *Propan*, *Äthylen*, *Propylen*, *Acetylen* u. *Allylen* gezeigt wird. Vf. geht sodann noch auf die Bildungswärme des *Kohlenoxyds* und *Kohlendioxyds* ein und schließt mit Bemerkungen zu der Arbeit von v. WEINBERG über das *Benzol*problem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1501; C. **1919**. III. 990) und einer Abhandlung von PADOA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **27**. II. 327; C. **1919**. III. 303). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 643—65. 17/4. [10/1.] München. Chem. Lab. der Bayer. Akad. d. Wiss. Phys.-chem. Abt.) BUGGE.

B. Anorganische Chemie.

Frank Douglas Miles und **Joseph Fenton**, *Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure.* Die Vff. haben die Löslichkeit von SO_2 in 50—100%ig. H_2SO_4 bei 20° bestimmt. H_2SO_4 von 86,0% zeigt das geringste Lösungsvermögen. Von hier aus steigt die Löslichkeitskurve sowohl für Zunahme als auch für Abnahme der H_2SO_4-Konzentration scharf aufwärts. 84,5%ig. Säure hat die Zus. des Hydrats H_2SO_4,H_2O. In der Nähe dieses Punktes gehen F. und andere physikalische Eigenschaften durch kritische Werte. Folgende Tabelle gibt die von 100 g der betreffenden Säure gelöste Grammenge SO_2:

% H_2SO_4	g SO_2	% H_2SO_4	g SO_2	% H_2SO_4	g SO_2
55,1	5,13	84,2	2,88	94,0	3,31
61,6	4,82	85,8	2,80	95,5	3,69
74,1	3,63	88,1	2,9	96,5	3,83
80,2	3,12	92,8	3,21	98,5	4,03

(Journ. Chem. Soc. London **117**. 59—61. Januar 1920. [18/12. 1919.]) POSNER.

A. W. Browne, **M. E. Holmes** und **J. S. King**, *Verhalten von Stickstoffwasserstoffverbindungen und ihrer Derivate in flüssigem Ammoniak.* VI. *Elektrolytische Nitridierung verschiedener Anoden in einer Lösung von Ammoniumtrinitrid.* (Vgl. BROWNE u. HOLMES, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 672; C. **1913**. II. 747.) Die Elektrolyse wurde in einer H-förmigen Zelle vorgenommen, die zwei Elektrodenröhren trug, um die während der Elektrolyse gebildeten Gase entweichen zu lassen. Bei Beginn eines jeden Vers. wurden die aus verschiedenen Metallen bestehenden Anoden nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung in der Anodenröhre aufgehängt, während in die Zelle 1 g Ammoniumtrinitrid eingebracht wurde. Die Luft wurde durch reines NH_3-Gas verdrängt, das durch feste CO_2 u. A. kondensiert wurde u. dann das Ammoniumtrinitrid löste. Es wurde bei —67° elektrolysiert, die entbundenen Gase zur Analyse aufgesammelt, und die gereinigte und getrocknete Anode zurückgewogen. Nach dem Auftauen der Zelle wurde der Rückstand der Lsg. in fl. NH_3 untersucht. Es wurden Anoden aus Cu, Ag, Cd, Al, Pb, Sb, Fe u. Ni verwandt. Die Cu-Anoden erleiden eine elektrolytische Korrosion bis zu einem Betrage, der die B. einer Verb. CuN_6 als Hauptprod. und von CuN_3 als Nebenprod. andeutet. Bei Ag, Cd, Pb u. Sb wurden die n. Trinitride AgN_3, CdN_6, PbN_6 und SbN_9 ohne Gasentw. erhalten. Al-, Fe- u. Ni-Anoden erfuhren eine Korrosion unter gleichzeitiger Entbindung von N_2. Tiefrotes FeN_9 entstand bei Verwendung von Fe-Elektroden, wurde aber ammonolysiert unter B. eines ammonobasischen Eisennitrids. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1769—76. Nov. [11/5.] 1919. Chemisches Lab. der CORNELL-Univ., Ithaca, N. Y.) BYK.

E. R. Weaver, *Bibliographie des Heliumschrifttums.* Schrifttumszusammenstellung, berücksichtigend Entdeckung und Identifizierung, V., B., Gewinnung und

Reinigung, Eigenschaften des Heliumgases, seine Verflüssigung und Anwendungszwecke. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 682—88. 1/7. 1919. Washington, D. C. Bureau of Standards.) Grimme.

E. Briner, A. Tykociner und **B. Alfimoff**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalichloride.* Im Anschluß an die früheren Unterss. (Journ. de Chim. physique **7**. 129; C. **1909**. I. 1742) wird hier das Verhalten des in *W.* gel. *Lithiumchlorids* bei der Elektrolyse untersucht. Außerdem werden die früheren Angaben über die Elektrolyse des Kaliumchlorids vervollständigt. Die elektrolytischen Ausbeuten vermindern sich in der Reihenfolge KCl, NaCl, LiCl. Die für die Elektrolyse des NaCl früher abgeleiteten Formeln lassen sich auch auf KCl anwenden, u. auf LiCl, solange seine Konz. nicht 5 Grammoleküle pro Liter übersteigt. Für die wss. Lsgg. des LiCl und LiOH werden außerdem die DD., inneren Reibungen, Brechungsindices, elektrischen Leitfähigkeiten u. Überführungszahlen gemessen. (Journ. de Chim. physique **18**. 3—24. 28/2. 1920. [10/9. 1919.] Lab. f. techn. u. theoret. Chem. an der Univ. Genf.) J. Meyer.

Alan W. C. Menzies, *Die Dampfdrucke von Quecksilber im Bereiche von 120 bis 250°.* Infolge der in der Literatur vorhandenen Unstimmigkeiten über die Dampfdrucke von Hg hat Vf. Neubestst. mit einem Verf. vorgenommen, das auf der Benutzung von zwei Mc Leodschen Manometern beruht. Die Dampfdrucke lassen dieselben innerhalb des studierten Temperaturbereiches durch die Formel darstellen $\log p = 9{,}9073436 - 3276{,}638/\vartheta - 0{,}6519904 \log \vartheta$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1783—87. Nov. [20/5.] 1919. Princeton, N. Y.) Byk.

Theodore W. Richards und **Farrington Daniels**, *Konzentrierte Thalliumamalgame: Ihr elektrochemisches und thermochemisches Verhalten, Dichtigkeiten und Schmelzpunkte.* Das benutzte Tl stammte teils aus reinem Tl des Handels, teils von älteren reinen Amalgamen, teils aus gereinigten Rückständen. Das für den Vers. selbst benutzte reine Tl wurde durch Elektrolyse von Thalliumsulfat in Ammoniumoxalat mit Pt-Elektroden dargestellt. Nachher wurde das Metall im H_2-Strom geschmolzen. Das Hg wurde nach längerer Berührung mit H_2SO_4 durch Mercuronitrat und verd. HNO_3 hindurchgegossen und im Luftstrom unter vermindertem Druck dest. Eine zweite Dest. wurde im H_2-Strom zur Entfernung des O_2 vorgenommen. Auch Herkunft und Darst. der übrigen Reagenzien wird eingehend beschrieben. Zur Darst. der Amalgame wurde Tl elektrolytisch in reinem Hg niedergeschlagen. Verd. Amalgame entstehen auf diese Art in einer dem Faradayschen Gesetz entsprechenden Konz. Konz. Amalgame enthalten weniger Tl als berechnet, was wahrscheinlich von einer Diffusion von gel. O_2 oder Thallisulfat von der Anode zur Kathode herrührt. Infolgedessen wurden die konz. Amalgame später einfach durch Mischung der beiden Komponenten dargestellt, wobei etwas verd. Säure zur Entfernung von Oberflächenschichten von Thalliumoxyd zugesetzt wurde, und H_2 durchperlte. Die Säure war titriert und wurde unmittelbar im Anschluß an ihre Benutzung zumeist titriert, um festzustellen, wieviel Tl sich in der Säure gel. hatte und infolgedessen vom Tl-Gehalt des Amalgams abging. Das fertige Amalgam wurde unter Schutz durch H_2 gegen Luft in die elektrolytische Zelle übergeführt. Das fertige Amalgam wurde in folgender Weise auf seinen Tl-Gehalt direkt titriert. Es wird in einem Erlenmeyer mit Hilfe von durchperlender Luft oxydiert und löst sich in der über der Amalgamschicht stehenden titrierten H_2SO_4 auf, die kein Hg löst, solange noch Tl zugegen ist. Ist der Tl-Gehalt erschöpft, so hören die Luftblasen auf, sich zu vereinigen, was wahrscheinlich durch eine unwägbar dünne Schicht von Mercurosulfat bedingt ist. Die Säure wird mit Alkali, mit Methylorange oder Methylrot als Indicator, zurücktitriert. Die Amalgame befanden sich während der elektrischen Messungen in einer viergeteilten Glaszelle. In einer Zelle, in der verd. und konz. Amalgam gegen-

einander geschaltet sind, verlieren beide Tl durch Oxydation; aber das verd. erleidet eine stärkere Oxydation. Dadurch steigt die EK. der Zelle während der Messungen. Man muß einmal die Luft nach Möglichkeit ausschließen und andererseits so rasch wie möglich arbeiten. Die Vorsichtsmaßregeln hierbei werden im einzelnen beschrieben. Die Spannungen wurden mit einem Potentiometer gemessen. Der Thermostat gab mehrfach zu vagabundierenden Strömen Anlaß und wurde deshalb sorgfältig geerdet, eine Vorsichtsmaßregel, die Vff. für alle elektrisch geheizten Thermostaten dringend empfohlen. Die so getroffene Anordnung gestattete Ablesungen auf $^1/_{1000000}$ Volt. Sonstige Störungen konnten trotz sorgfältiger Nachforschung nicht gefunden werden. Es wurde nur bei trockenem Wetter in einem trockenen Raum gearbeitet. Die EK. von Amalgamen zwischen 0,33 und 40% (Sättigung) gelangten bei 20, 30 u. 40° zur Messung. Sie sind weit größer, als man nach dem Gesetz der Konzentrationsketten erwarten sollte. Die Temperaturkoeffizienten dieser EK. sind kleiner, als die Theorie fordert, und ändern sich mit wachsender Konz. Die DD. der fl. Amalgame und das Lösungsvolumen von Tl in Hg wurde bis zur Sättigung hierauf bestimmt. Dabei ist das Volumen, mit dem Tl in die Lsg. eingeht, nahezu konstant, aber nicht unerheblich höher, als das des reinen Tl. Die Ausdehnungskoeffizienten der Amalgame nehmen mit wachsender Konz. ab. Die spezifischen Wärmen der Amalgame sind deutlich größer, als diejenige der Summe der Komponenten. Dies zeigt sich in verd. Lsgg. noch mehr als in konz. Die Lösungswärmen von Tl in Hg und die Verdünnungswärmen von Tl-Amalgamen wurden bestimmt. Die Wärmetönungen der Konzentrationszellen lassen sich auf drei verschiedene Arten in Übereinstimmung mit dem Vers. berechnen. Aus den FF. der Amalgame ist auf die Existenz eines Individuums Tl_2Hg_5 zu schließen. Das Potential des reinen Tl ist etwa 2,5 Volt negativer, als dasjenige von gesättigtem Tl-Amalgam bei Zimmertemp. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1732—68. Nov. [1/8.] 1919. Cambridge Mass.) Byk.

H. W. Foote, *Gleichgewicht in dem System Na_2SO_4—$CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O.* Die Verss. wurden angestellt bei 12 u. 25°. Es ergab sich, daß im System Na_2SO_4—H_2SO_4—H_2O das Gleichgewicht im Salz $Na_8H(SO_4)_2$ erreicht wird, daß im System $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O kein saures Salz möglich ist, sondern daß die H_2SO_4 nur entwässernd wirkt. Das System Na_2SO_4—$CuSO_4$—H_2O liefert bei 16,7° ein beständiges Doppelsalz Na_2SO_4—$CuSO_4 \cdot 2H_2O$. Im System Na_2SO_4—$CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O finden sich je nach der Temp. verschiedene Mengen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ und Na_2SO_4—$CuSO_4 \cdot 2H_2O$. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 629 bis 631. 1/7. 1919. [28/10. 1918.] New Haven, Connecticut. Chem. Sheffield-Lab. der Yale-Univ.) Grimme.

Richard Robert Le Geyt Worsley und **Philip Wilfred Robertson**, *Die Peroxyde des Wismuts.* Die Vff. haben versucht, aus dem Prodd. der Oxydation von Wismuthydroxyd bei Gegenwart von Alkalihydroxyd die Peroxyde von den niedrigeren Oxyden durch Verreiben mit verd. HNO_3 oder mit Eg. zu trennen. Bei der Einw. von Cl auf in sd. Alkali suspendiertes Wismuttrioxyd: In verd. Lauge (5—10%) entsteht Bi_2O_4 (braun) oder Bi_2O_4,H_2O (braun), das durch Verreiben mit Eg. von Trioxyd und Alkali befreit wird. Die genauen Bedingungen für die B. der wasserfreien oder der Hydratform konnten nicht bestimmt werden. In konz. Lauge (35—40%) entsteht ein Gemisch von Bi_2O_5,H_2O (rot) und Bi_2O_4, $2H_2O$ (gelb), von denen das niedrigere Oxyd durch Einw. von h. HNO_3 (D. 1,4) abgeschieden werden konnte. Bei der Einw. von Ammoniumpersulfat oder Ferricyankalium auf in verd. sd. Alkali suspendiertes Wismuttrioxyd entsteht entweder Bi_2O_4 (braun oder purpurschwarz) oder Bi_2O_4,H_2O (braun oder purpurschwarz). Die genauen Bedingungen für die B. dieser beiden Varietäten konnten nicht festgestellt werden. In konz. Alkali entsteht außerdem noch eine geringe Menge von

Bi_2O_6 (gelb), das von dem niedrigeren Oxyd durch h. HNO_3 (D. 1,2) abgeschieden werden konnte.

Wismuttetroxyd, $Bi_2O_4(BiO_2)$. Darst. s. oben. Das braune und das purpurschwarze, wasserfreie Tetroxyd scheinen physikalische Isomeren zu sein und sind beide bei 100° beständig. Die Hydratformen, Bi_2O_4, H_2O, verlieren im Vakuum über P_2O_5 das gesamte W., bei 100° die Hälfte. Alle Varietäten zers. sich bei 160° unter Entw. von O_2, l. in HNO_3 (D. 1,2) bei 70—90° unter Entw. von O_2 u. etwas Ozon. Eine andere Varietät, $Bi_2O_4, 2H_2O$ (gelb), entsteht neben Bi_2O_5, H_2O bei der Einw. von Chlor auf das Trioxyd in konz. Alkali. Es kann durch sd. HNO_3 (D. 1,4), in der es wl. ist, gereinigt werden. Zers. sich bei 100° unter Dunkelfärbung und Verlust von O_2 u. H_2O. — *Wismutpentoxyd*, Bi_2O_5, H_2O, durch Einw. von Ammoniumpersulfat auf das Trioxyd in verd. Alkali bei 40—60° (6 Stunden). Wird durch Extraktion mit h. HNO_3 (D. 1,2) von Tetroxyd befreit. Rot oder braun. Eine andere Varietät, Bi_2O_5, H_2O (braun), die ll. in h. HNO_3 (D. 1,2) ist, entsteht aus Natriumbismutat beim Verreiben mit Eg. Wasserfreies Pentoxyd scheint nicht zu existieren. Das Hydrat verliert im Vakuum über $P_2O_2H_2O$ u. O_2. Bei 100° schnellere Zers. unter B. von Tetroxyd und Trioxyd. — *Wismuthexoxyd*, $Bi_2O_6(BiO_3)$. B. s. oben. Hellbraun, wasserfrei. Verliert bei gewöhnlicher Temp. langsam O_2 unter Dunkelfärbung. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 63—67. Jan. 1920. [6/11. 1919.] South Kensington, Imp. College of Science and Technology.) POSNER.

D. Organische Chemie.

Heinrich Goldschmidt, *Über Esterbildung in absolutem Äthylalkohol. Nach Versuchen von* **J. Andersen**, **M. Feigl**, **C. Görbitz**, **J. Schjerve**, **L. Svendsen**, **A. Thuesen**, **O. Udby** und **P. Wraa**. Es werden die Ergebnisse der Unterss. über die Geschwindigkeit der *Esterbildung von Essig-*, *Propion-*, *n-Butter-*, *Isobutter-*, *Isovalerian-*, *n-Valerian-*, *Trimethylessig-*, *Heptyl-*, *Phenylessig-*, *Phenylpropion- und Glykolsäure in Äthylalkohol* mit Chlorwasserstoff, Pikrinsäure, Trichlorbuttersäure und Trichloressigsäure als Katalysator wiedergegeben. Im Anschluß an eine Veröffentlichung von BJERRUM (Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 321; C. **1919**. I. 130) erinnert Vf. daran, daß er bei der Esterbildung die B. eines Komplexes Katalysatorsäure-Alkohol annimmt, der teilweise elektrolytisch dissoziiert ist. Sowohl das Komplexion wie auch der nicht dissoziierte Komplex reagieren mit den zu veresternden Säuren, das erstere mit einer Geschwindigkeitskonstante K_B, letzterer mit einer Geschwindigkeitskonstante K_A. Die Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung k setzt sich dann folgendermaßen zusammen: $k = c[K_A \gamma + K_B(1 - \gamma)]$, wo c die Konz. der Katalysatorsäure, γ den zugehörigen Dissoziationsgrad in Alkohol bedeutet. Die oben erwähnten Verss. lassen sich durch diese Formel gut wiedergeben. Die Annahme, daß nicht nur das H-Ion des Katalysators, sondern auch der nichtdissoziierte Anteil desselben katalysierend wirkt, wird dadurch gestützt. K_B ist im allgemeinen um so größer, je größer die Affinitätskonstante des Katalysators ist. Das Verhältnis von K_A zu K_B ist im allgemeinen für die verschiedenen Säuren bei Anwendung eines u. desselben Katalysators nicht konstant. Das Verhältnis K_A/K_B ist bei Anwendung von HCl als Katalysator nicht gleich 1, sondern bei allen untersuchten Säuren erheblich größer. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 233—53. 27/2. 1920. [30/7. 1919]. Chem. Lab. d. Univ. Kristiania.) J. MEYER.

Joseph M. Braham, *Einige physikalische Eigenschaften von Mannit und seinen wässerigen Lösungen.* Das Material wurde viermal umkrystallisiert. Der F. war dann 166,05°. $[\alpha]_E^{25} = -0,244° \pm 0,002$. Das Schmelzpunktsdiagramm wurde bis zu 103° aufgenommen. Von andern physikalischen Eigenschaften, D., spezifische Wärme, Verbrennungswärme, Verdünnungswärme werden die verläßlichsten Werte

ee errata v. 94 pt. 2 p 1889

aus der Literatur zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1707—18. Nov. [21/6.] 1919; Univ. of Illinois.) Byk.

William D. Harkins und **D. T. Ewing**, *Die Wirkungen von Säuren und Basen auf die Beziehungen der Oberflächenenergie des β,β-Dichloräthylsulfids (Senföl).* Die erhaltenen Resultate sind aus der Tabelle ersichtlich:

Oberflächentension zwischen β,β-Dichloräthylsulfid und verschiedenen wss. Lsgg. in Dynen per ccm.

Substanz	Vol. eines Tropfens in ccm	D.	r/α	Oberflächentension
Dampf	0,03555	—	1,04	42,82
H_2O	0,1062	0,9982	0,595	28,36
0,1-n. HCl	0,1090	1,00011	0,5385	28,90
0,1-n. NaOH	0,04612	1,0032	0,8066	12,78
0,1-n. Na_2CO_3	0,0695	1,0025	0,6635	18,82
1%ig. Türkischrotöllsg.	0,0567	1,0000	0,607	14,47
1%ig. „ in 0,1-n. Na_2CO_3	0,02977	1,0035	1,—	8,35
1%ig. Twitchellsche Lsg.	0,04384	0,99924	0,7088 $r/v^{1/3}$	12,32
1%ig. „ „ in 0,1-n. Na_2CO_3	0,04663	1,00311	0,6944 „	12,89
1%ig. Cornoillsg.	0,4577	0,9984	0,698 „	12,94
1%ig. „ in 0,1-n. Na_2CO_3	0,03936	1,0036	0,735 „	10,91

(Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1977—80. Dez. [20/9.] 1919. Kent, Chem. Lab. of the Univ. of Chicago [Illinois].) Steinhorst.

A. Mailhe und **F. de Godon**, *Darstellung aliphatischer Säuren durch katalytische Oxydation primärer Alkohole.* Durch katalytische Oxydation primärer Alkohole bei 260—270° in Ggw. von fein verteiltem Cu werden beträchtliche Mengen der entsprechenden Säuren erhalten. Die gleichzeitig entstehenden Aldehyde verdanken ihren Ursprung zum Teil einer gemäßigten Oxydation des Alkohols. Die Aktivität des Katalysators nimmt mit der Zeit zugunsten einer Aldehydbildung ab und kann durch oberflächliche Oxydation wieder gesteigert werden. Auf diesem Wege wurden erhalten: aus *A. Essigsäure* (bis zu 60% des angewandten A.), aus 100 ccm *Propylalkohol* 8 g *Propionsäure,* aus 95 ccm *Isobutylalkohol* 9,2 g Isobuttersäure, aus *Butylalkohol Buttersäure*, aus 100 ccm *Isoamylalkohol* 8,5 g *Isovaleriansäure.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 517—19. 1/3. [23/2.*].) Richter.

H. Wuyts und **R. Bailleux**, *Über die Darstellung von Estern durch Destillation des Gemisches einer organischen Säure mit einem Alkohol.* Vff. untersuchten die Esterbildung durch direkte Dest. von A. und organ. Säure, wobei sie 2 Fälle unterscheiden: 1. Der Ester siedet niedriger als die Komponenten, oder 2. er siedet niedriger als die Säure, aber höher als der Alkohol. Es wurden 2 Versuchsreihen durchgeführt, die eine in Abwesenheit von Katalysatoren, die andere in Ggw. von p-Toluolsulfosäure. Die Resultate sind nachstehend zusammengestellt. Die (eingeklammerten) Zahlen bedeuten die Ausbeuten an Ester in Ggw. u. in Abwesenheit des Katalysators. *Methylformiat*, Kp. 32,8° (94,7 u. 90%). — *Äthylformiat,* Kp. 54,1° (96,8 u. 90,1%). — *Isobutylformiat,* Kp. 98,3° (87,2 u. 85,1%). — *Methylacetat*, Kp. 57,0° (79,5 u. 61%). — *Äthylacetat*, Kp. 77,05° (76,7 u. 64,2%). — Für den Fall 2 wird folgendes Versuchsmaterial dargebracht: *Milchsäureäthylester,* Kp. 155°, $Kp._{23}$ 67° (81,9%). — *Propylester,* Kp. 171,7°, $Kp._{18}$ 71° (82,4 u. 36,6%). — *Isobutylester*, Kp. 182° (71,6 u. 16,2%). — *Isoamylester*, Kp. 202°, $Kp._{25}$ 98° (77,7 u. 22,6%). — *Methylester*, Kp. 144,8° (75,6%.—). — *Weinsäure*: *Äthylester*, $Kp._{26}$ 171—172° (69,9 u. 21,8%). — *Isobutylester*, $Kp._{25}$ 199° (71,6%.—). — *Isoamylester*, $Kp._{17}$ 205—208° (69,6%.—). — *Methylester*, $Kp._{25}$ 164° (58,4%.—). (Bull. Acad.

roy. Belgique, Classe des sciences **29**. 55—67. Februar. Chemisches Lab. Univ. Brüssel.) Schönfeld.

L. Crismer und **J. Timmermans**, *Essigsäure und Essigsäureanhydrid.* Es wurde versucht, mittels der kritischen Lösungstempp. die Best. von *Essigsäure* in Ggw. von *Essigsäureanhydrid* durchzuführen. Im Original sind die kritischen Lösungstempp. der beiden Verbb. im Gemisch mit russischem Petroleum angegeben. Für analytische Zwecke waren die Ergebnisse nicht brauchbar. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **29**. 46—52. Febr. [16/1.].) Schönfeld.

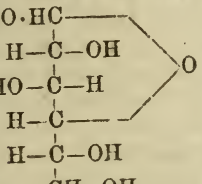
H. J. Backer und **J. V. Dubsky**, *Die Herstellung von α-Sulfopropionsäure.* Es gelingt, *Sulfopropionsäure* herzustellen durch Behandeln von Propionsäure, bezw. Propionsäureanhydrid mit SO_3 unter Kühlung. Titrimetrisch wurde nachgewiesen, daß bei diesem Umsatz intermediär *Propionylschwefelsäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot SO_3H$, entsteht. Ähnlich verläuft die Rk. bei Essigsäure. Die besten Resultate erzielt man, wenn man das Reaktionsprod. aus Propionsäureanhydrid u. H_2SO_4, das 1 Mol. freie Propionsäure enthält (vgl. Franchimont, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **16**. 373), mit der äquimolekularen Menge SO_3 behandelt. Noch einfacher ist es, Propionsäureanhydrid direkt mit Pyroschwefelsäure umzusetzen: $(CH_3CH_2CO)_2O + H_2S_2O_7 \longrightarrow 2CH_3CH(SO_3H)CO_2H$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 274—75. 18/12. [8/9.] 1919. Org.-chem. Lab. d. Univ. Groningen.) Schönfeld.

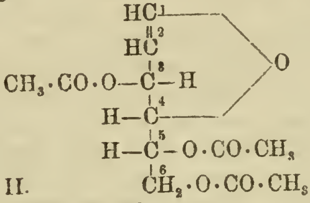
F. H. Mac Dougall, *Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten des Verteilungsverhältnisses.* (Vgl. Forbes u. Coolidge, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 150; C. **1919**. III. 702.) Vf. gibt einige mathematische Erläuterungen zu den Rechnungen der genannten Arbeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1718—21. Nov. [10/7.] 1919. Minneapolis Minnesota.) Byk.

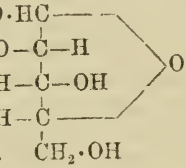
G. S. Forbes und **A. S. Coolidge**, *Beziehungen zwischen Verteilungsverhältnis Temperatur und Konzentration im System: Wasser, Äther, Bernsteinsäure.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 150; C. **1919**. III. 702.) Gegenüber Mac Dougall (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1718; vorst. Ref.) klären Vff. die in Frage kommenden angeblichen Unklarheiten auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1721. Nov. [23/7.] 1919. Cambridge, Mass.) Bugge.

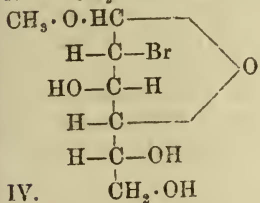
Emil Fischer †, **Max Bergmann** und **Herbert Schotte**, *Über das Glucal und seine Umwandlung in neue Stoffe aus der Gruppe des Traubenzuckers.* (Vgl. E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 196; C. **1914**. I. 758; E. Fischer und Curme jr., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2047; C. **1914**. II. 822; E. Fischer und v. Fodor, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2057; C. **1914**. II. 823.) Das durch Addition von Br an Glucaltriacetat entstehende Dibromidgemisch läßt sich durch eine Folge von mild verlaufenden Rkk. in das Monobromhydrin einer Hexose überführen, das mit Phenylhydrazin d-Glucosephenylosazon liefert, wodurch bewiesen ist, daß Glucal noch die n. C-Kette des Traubenzuckers enthält u. kein O-freies, gesättigtes C-Atom aufweist. Aus dem Verhalten des Glucaltriacetats gegen Ozon, dessen Einw. die B. von Acetaten der Fünfkohlenstoffreihe zur Folge hat, aus denen d-Arabinose in reichlicher Menge gewonnen wurde, ergibt sich die in Formel II. angedeutete Lage der Doppelbindung. Ein Vergleich mit den Formeln der d-Glucose (I.) u. d-Arabinose (III.) zeigt, daß nach der neuen Glucalformel der Verlauf der Ozonisierung u. der Übergang in Phenylglucosazon struktur- u. raumchemisch durchsichtige Vorgänge sind. Die in II. angenommene Lage der Sauerstoffbrücke erweist sich als berechtigt, da sie das Glucal als Furanderivat erscheinen läßt, die Sonderstellung einer Acetylgruppe im Triacetylglucal erklärt und den Eigenschaften des Hydroglucals gerecht wird. Für *Hydroglucal* muß die Struktur eines Hydrofurans als wahrscheinlichste gelten, da es aus Glucal unter milden Bedingungen entstanden ist, nur 3 Hydroxyle enthält und gegen HCl beständig ist.

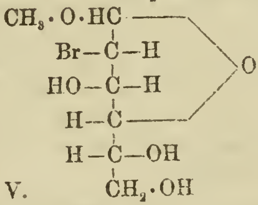
Unter Berücksichtigung des glatten Überganges des Glucaltriacetats in ein Glucosederivat und der Tatsache, daß bei der B. des Glucals das C-Atom 6 nicht beteiligt ist (s. u.: Diacetylglucal-6-bromhydrin), kann die Lage der Sauerstoffbrücke zwischen den C-Atomen 1 u. 4 nicht zweifelhaft erscheinen. Nimmt man an, daß die sich einseitig auf ein ungesättigtes C-Atom stützende Oxydbrücke leicht geöffnet wird, so bietet Formel II. auch für das aldehydartige Verhalten des Glucals eine Erklärung.

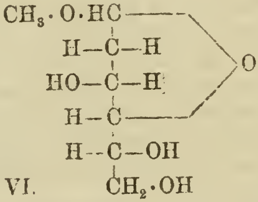

I.

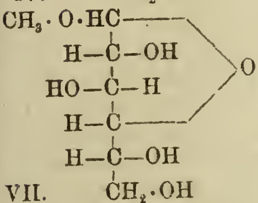

II.

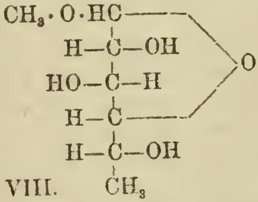

III.


IV.


V.


VI.


VII.


VIII.

Verwandlung des Triacetylglucals in d-Arabinose. Man behandelt die Eg.-Lsg. bei 12° mit ozonisiertem Sauerstoff, befreit die äth. Lsg. von Essigsäure und anderen Stoffen saurer Natur, darunter einer acetylierten Pentonsäure (s. u.), durch $KHCO_3$ und verseift die rohe Triacetyl-d-arabinose, am besten mit 0,05-n. HCl. *d-Arabinose-p-bromphenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$. Krystalle aus 50%ig. A. Löslichkeit und F. ganz ähnlich der l-Verb. — *Benzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}O_4N_2$. Farblose Blätter aus 75%ig. CH_3OH. F. 177—178° (korr.); $[\alpha]_D^{16} = +14,4°$ in 0,4—0,5%ig. Lsg. in absol. CH_3OH. — *Triacetylpentonsäure*[*-arabonsäure*?], $C_{11}H_{16}O_9$. Nadeln oder Prismen aus Bzl. Sintert bei 120°, völlig geschmolzen bei 127°. Ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf., zll. in W., wl. in Bzl. und Ä., swl. in PAe. $[\alpha]_D^{17} = +27,23°$ in ca. 10%ig. alkoh. Lsg. — Verwandlung des Triacetylglucals in d-Glucosephenylosazon. Die Chlf.-Lsg. des Triacetylglucaldibromids liefert beim Schütteln mit Ag-Acetat bei Zimmertemp. *Tetraacetylglucose-2-bromhydrin*, $CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O$, als Stereoisomerengemisch, das beim Kochen mit 0,05-n. HCl zu einem Gemisch der stereoisomeren *Glucose-2-bromhydrine* verseift wird. Der stark bitter schmeckende Sirup verliert sein Brom erst bei längerem Kochen mit HNO_3 und $AgNO_3$, färbt sich mit Alkali in der Kälte gelb, in der Wärme braun, reduziert Fehlingsche Lsg., gibt mit fuchsinschwefliger Säure Rotfärbung und wird durch Behandlung mit Phenylhydrazin in üblicher Weise in Phenylglucosazon übergeführt, wodurch zugleich der Beweis für die Stellung des Br in den vorhergehenden Verbb. erbracht ist. Der Übergang vom Triacetylglucal zum Glucosazon in einer Ausbeute von 60% wird offenbar dadurch ermöglicht, daß die verschiedenen Stereoisomeren aus dem Triacetylglucaldibromid alle in das gleiche Glucosazon übergehen können.

Glucalhydrobromiddiacetat, $C_{10}H_{15}O_6Br$. Aus Triacetylglucal u. Eg.-HBr bei 0°. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 99—100°. L. in 12 Tln. h. W. Zeigt Mutarotation; in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid war $[\alpha]_D^{17}$ nach 8 Min. = +46,9°, Endwert nach 15 Stdn. +39,0°; in 10%ig. Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{16}$ nach 10 Min. = +48,58°, Endwert nach 30 Stdn. +43,74°; in 10%ig. absol.-alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{17}$ nach 3 Min. = +39,9°, Endwert nach 90 Stdn. +34,1°. Auf Zusatz von etwas Pyridin zu der alkoh. Lsg. wurde der Endwert bereits nach 3 Stdn. erreicht. Färbt sich bei längerem Erhitzen auf 100° dunkel und verkohlt bei höherer Temp. Reagiert gegen Lackmus fast neutral und schmeckt sehr bitter. Spaltet beim Kochen mit verd. $AgNO_3$ langsam Br ab. Alkalien färben in der Wärme erst gelb, dann braun. Mineralsäuren zers. rasch unter Braunfärbung u. Abscheidung amorpher Flocken. Reduziert h. Fehlingsche Lsg., rötet aber nicht fuchsinschweflige Säure. Gibt nicht mehr die Fichtenspanrk. Konstitution noch nicht endgültig fesgestellt. Das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe ergibt sich aus dem Verhalten gegen Acetanhydrid u. Pyridin, durch die *Glucalhydrobromidtriacetat*, $C_6H_8O_4(C_2H_3O)_3Br$, entsteht. Prismen aus verd. A., F. 82—85°. Ll. in w. A., in Ä., Aceton, Chlf., Eg. und Essigester, l. in h. PAe., swl. in h. W. $[\alpha]_D^{19}$ = +54,43° in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. Addiert kein Br und gibt die Fichtenspanrk. nicht. Färbt sich mit w. Alkali erst gelb, dann braun. Reduziert h. Fehlingsche Lsg. Weniger empfindlich gegen starke Mineralsäuren als das Diacetat. — *Triacetylglucaldibromid* (*Aceto-1,2-dibromglucose*),

$$CH_2(C_2H_3O_2)\cdot CH(C_2H_3O_2)\cdot \overline{CH\cdot CH(C_2H_3O_2)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot O}.$$

Das ölige Bromid ist ein Gemisch verschiedener Dibromide, von denen eines gelegentlich krystallisiert erhalten wurde, aber nach dem Verderben nicht wiedererhalten werden konnte. Zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 117—118° (korr.). Ll. in Bzl., Chlf., w. Aceton, l. in Ä., wird aus diesen Lsgg. durch PAe. abgeschieden. Präparate vom gleichen F., aber verschieden oft aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert, zeigten in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid wechselndes Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{21}$ = +17,42°, aus Aceton-PAe. umkrystallisiert, $[\alpha]_D^{16}$ = +8,45°, nochmals aus Bzl.-PAe. umkrystallisiert, $[\alpha]_D^{14}$ = +7,27°. Sehr zersetzlich. — *Triacetylglucaldichlorid*, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3Cl_2$. Aus Triacetylglucal und einem geringen Überschuß Cl in CCl_4 unterhalb 0°. Warzenförmig verwachsene Nadeln aus Ä. Anscheinend Stereoisomerengemisch. F. 92—94°. Ll. in Aceton, Chlf., Bzl., w. Ä., w. A., wl. in PAe., swl. in h. W. Die Lsg. in Aceton oder A. gibt beim Erwärmen mit $AgNO_3$-Lsg. rasch AgCl. Reduziert w. Fehlingsche Lsg. stark. Die Drehung stieg beim Umkrystallisieren; der höchste beobachtete Wert war $[\alpha]_D^{15}$ = +199,7° in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. Das Dichlorid liefert beim Erwärmen mit Eg. und Ag-Acetat auf 100° *Tetraacetylglucose-2-chlorhydrin*, $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4Cl$. Monoklin-sphenoidische Krystalle aus CH_3OH (**Steinmetz**), F. 110—111°. Schmeckt bitter. Reduziert w. Fehlingsche Lsg. Ll. in Bzl., Aceton, Essigester u. CCl_4, wird aus diesen Lsgg. durch PAe. wieder abgeschieden; in Ä., CH_3OH und A. in der Kälte mäßig, in der Wärme leichter l. Swl. in h. W. $[\alpha]_D^{18}$ = +51,1° in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. — Bei der Behandlung des Triacetylglucaldibromids mit trockenem CH_3OH in Ggw. von Ag_2CO_3 entstehen durch Austausch des einen Broms gegen Methoxyl zwei stereoisomere, einstweilen als I. u. II. unterchiedene *Triacetylmethylglucosid-2-bromhydrine*, $C_{13}H_{19}O_8Br$. I. Rhombisch-bisphenoidische Krystalle aus Aceton, F. 139° (korr.). Ll. in Chlf. und w. A., l. in k. A., wl. in h. W., swl. in k. Ä. und PAe. $[\alpha]_D^{18}$ in ca. 10%ig. Lösung in Acetylentetrachlorid = +50,2°. Reduziert Fehlingsche Lsg. nicht. II. Monoklin-sphenoidische Prismen aus Aceton und PAe., F. 115—116°. Schmeckt bitter. Ll. in CH_3OH, A. u. Aceton, wl. in PAe. $[\alpha]_D^{16}$

= —92,0° in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. Reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach vorheriger Behandlung mit alkoh. KOH. — Beide Acetate werden durch methylalkoh. NH_3 zu den freien Glucosiden (IV. u. V.) verseift. — *Methylglucosid-2-bromhydrin* I., $C_7H_{13}O_5Br$. Krystalle aus h. Essigester, F. 181—182° (korr.) unter geringer Zers. Ll. in W. u. w. A., zwl. in k. A., swl. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe. $[\alpha]_D^{14}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = +0,59° bezw. 0,87°. Reagiert auf Lackmus fast neutral. Reduziert Fehlingsche Lsg. nicht. Spaltet sein Brom beim Kochen mit Silbernitrat oder -acetat nicht ab, Alkali wirkt rasch bromentziehend. Wird von konz. HCl bei 100° kaum angegriffen. — *Methylglucosid-2-bromhydrin* II. Krystalle aus Essigester. Schm. bei ziemlich raschem Erhitzen unter Gasentw. u. schwacher Bräunung bei 182—183° (korr.). Schmeckt schwach bitter. Ll. in W., l. in ca. 10 Tln. A., swl. in Aceton, Chlf., Bzl., CCl_4, PAe. $[\alpha]_D^{16}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = —63,8°. Wird durch n. HCl bei 100° ziemlich rasch gespalten. Fehlingsche Lsg. wird nach kurzem Kochen stark reduziert. Wird von starkem NH_3 nicht angegriffen. Beide Glucoside werden von den gewöhnlichen glucosidspaltenden Fermenten nicht angegriffen u. liefern bei der Einw. von Natriumamalgam in schwach alkal. Lsg. *2-Desoxymethylglucosid* (VI.). Krystalle aus Aceton, F. 122—123° (korr.). Sll. in W. u. A., wl. in Essigester, swl. in Chlf. und PAe. $[\alpha]_D^{17}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = —48,22°. Reduziert Fehlingsche Lsg. nicht, wird aber durch kurzes Erwärmen mit 0,1-n. HCl gespalten; die hierbei wahrscheinlich entstehende *2-Desoxyglucose* reduziert Fehlingsche Lsg. kräftig. Da das Glucosid von Hefenextrakt und von Emulsin nicht angegriffen wird, während α- u. β-Methylglucosid (VII.) und β-Methyl-d-isorhamnosid (VIII.) durch Emulsin spaltbar sind, spielt offenbar das Hydroxyl am C-Atom 2 bei der enzymatischen Spaltung des entsprechenden Methylglucosids eine wesentliche Rolle, falls das 2-Desoxymethylglucosid nicht etwa eine andere Struktur, ähnlich wie γ-Methylglucosid, besitzen sollte. Denn nach neueren Verss. ist mit der B. von leicht spaltbaren Glucosiden nach Art des γ-Methylglucosids viel häufiger zu rechnen, als man bisher annahm. — *Triacetyl-2-desoxymethylglucosid*, $C_{13}H_{20}O_8$. Rhombisch-bisphenoidische Krystalle. Erweicht bei 91°, schm. bei 96—97°. Ll. in Aceton, Bzl., Essigester, Chlf., w. CH_3OH und w. A., zll. in k. CH_3OH, A. und w. PAe. $[\alpha]_D^{19}$ in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid = —30,31°. — *Triacetylmethylglucosid-2-chlorhydrin*, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(O\cdot CH_3)Cl$. Durch Kochen von rohem Triacetylglucaldichlorid mit CH_3OH und Ag_2CO_3. Prismen aus Aceton + PAe., F. 150—151° (korr.). Ll. in Chlf. u. w. Bzl., l. in w. A., wl. in W. u. Ä., swl. in PAe. $[\alpha]_D^{18}$ in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid = +40,0°. Reagiert auf Lackmus neutral. Liefert mit methylalkoh. NH_3 *Methylglucosid-2-chlorhydrin*, $C_6H_{10}O_4(O\cdot CH_3)Cl$. Nadeln aus h. Essigester. Erweicht gegen 159°, schm. bei 164°. Ll. in W. und wasserhaltigem Aceton, zwl. in k. A. und in Aceton, l. in 15 Tln. h. Essigester, swl. in Ä., Chlf., Bzl. u. CCl_4. Reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach vorherigem Kochen mit konz. HCl. $[\alpha]_D^{18}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = —12,05°. — Beim Erhitzen von Methylglucosid-2-chlorhydrin oder -bromhydrin I. mit konz. wss. NH_3 auf 100° entstehen die Salze des *Methyl-epi-glucosamins*, $C_6H_{10}O_4(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$, die von den entsprechenden Abkömmlingen des Glucosamins aus Chitin ganz verschieden sind. Sie liefern mit Ag_2CO_3 die freie Base als Sirup. Ll. in W. und A., wl. in Essigester, swl. in Chlf., Bzl. und PAe. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verkohlung. Färbt sich mit 33%ig. KOH erst bei längerem Kochen gelb. Fehlingsche Lösung wird nach dem Abrauchen mit konz. HCl schwach reduziert. Gibt mit Eg. eine in W. und A. l. krystallinische Verbindung. Hydrobromid. Nadeln aus A. Schm. bei raschem Erhitzen gegen 215° unter Zers. Sll. in W., zwl. in CH_3OH und A., swl. in den übrigen organ. Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{22}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = —123,8°. Hydrochlorid. Krystalle aus A. Zers.

sich bei 210—211°. Noch schwerer l. als das Hydrobromid. $[\alpha]_D^{21}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = —146,5°. Wird durch Emulsin und Hefenauszug auch beim Optimum der H-Ionenkonz. nicht gespalten. — *Tetraacetylverb.*, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3)$. Rhombisch-bisphenoidische Krystalle aus Aceton oder Chlf. F. 188°. Dest. unzers. Zu 8% l. in k. W. L. in CH_3OH, A., Essigester, Isoamylacetat, Aceton und Chlf., l. in Bzl., wl. in A. und PAe. $[\alpha]_D^{13}$ in ca. 10%ig. Lsg. in Chlf. = —119,2°. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht. Gibt mit wss. $AgNO_3$ keinen Nd. und mit HCl in Bzl. nur eine schwache Trübung. Anscheinend verschieden von dem Tetraacetylmethylglucosamin von HAMLIN (Amer. Chem. Journ. **33**. 766; C. **1911**. II. 443). Durch den Namen Methylepiglucosamin soll nicht für eine Epimerie im Sinne von VOTOČEK entschieden sein. Die erste Wrkg. des NH_3 auf das Methylglucosid-2-bromhydrin könnte in einer Abspaltung von HBr unter B. einer Äthylenoxydbrücke bestehen. Bei der nachfolgenden Öffnung des Ringes kann dann die Aminogruppe auch in 3-Stellung eintreten. — *Diacetylglucal-6-bromhydrin*, $Br \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot \overline{CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot O}$(?). Aus Acetodibromglucose (E. FISCHER und ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 833; C. **1902**. I. 758) durch Zn-Staub u. Eg. Nadeln aus A. F. 44—45°. Sll. in Ä., l. in ca. 150 Tln. h. W. $[\alpha]_D^{16}$ in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid = —43,03°. Addiert in Chlf. Brom. Reduziert nach alkal. Verseifung FEHLINGsche Lsg. stark und gibt mit einem Fichtenspan Grünfärbung. Mit fuchsinschwefliger Säure tritt auch nach längerer Zeit keine Färbung ein. Zers. sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Essigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 509—47. 17/4. 1920. [3/11. 1919.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

Emile Bourquelot, *Biochemische Synthese der Disaccharide: Glucobiosen, Galaktobiosen.* Die Arbeit ist im wesentlichen eine Zusammenstellung von Unterss., über die schon früher referiert worden ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 732. **163**. 60. **164**. 443. 521. **165**. 728. **168**. 253. 1016; Journ. Pharm. et Chim. [7] **19**. 329. **21**. 129; C. **1913**. II. 2034. **1916**. II. 561. **1917**. II. 154. **1918** I. 831. **1919**. I. 923. III. 427. 601. **1920**. I. 497). Die Analogien zwischen Glucose u. Galaktose, die bisher für das Verhalten gegen Emulsin in wss. und alkoh. Lsg. und gegen wss. Unterhefenextrakt in alkoh. Lsg. nachgewiesen worden waren, erstrecken sich auch auf das Verhalten gegen Unterhefenextrakt in konz. wss. Lsg. Bei 9 monatigem Stehen einer Lsg. von 400 g Galaktose in 1000 ccm W. mit Hefenextrakt trat eine Steigerung der Rechtsdrehung ein. Die entstandenen Prodd. konnten nicht in krystallisiertem Zustand isoliert werden. Die B. eines in der Wärme l. Phenylosazons und die erhebliche Steigerung des Reduktionsvermögens durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 lassen auf das Vorliegen von Galaktobiosen schließen. (Ann. de Chimie [9] **13**. 5—44. Jan.-Febr.) RICHTER.

Lilanandra Gupta, *Die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Metallsalze.* Vf. hat eine konz. Lsg. von Quecksilbercyanid zu einer überschüssigen Lsg. des betreffenden anderen Salzes gebracht, auf dem Wasserbad (bei dem Al-Salz im Vakuum) langsam verdunstet u. die entstehenden Ndd. untersucht. Es entstanden die folgenden Salze: *Verbindung* $CuCN, 2Hg(CN)_2, 4H_2O$. Aus $CuCl_2$; hellvioletter, sandiger Nd., der aus mkr. Würfeln besteht, unl. in W. Unter Zers. l. in verd. H_2SO_4. — *Verb.* $Co(CN)_2, Hg(CN)_2, 5H_2O$. Aus $CoCl_2$, wl. in W. Unter Zers. l. in verd. H_2SO_4. — *Nickelcyanid*, $Ni(CN)_2, 3H_2O$. Aus $NiCl_2$. Feinkörniger Nd., unl. in W. u. verd. Säuren. Wird von konz. H_2SO_4 zers. — *Verb.* $AgCN, Hg(CN)_2, 4H_2O$. Aus $AgNO_3$. Milchweiße Nadeln. Zers. sich mit W. langsam, l. in verd. H_2SO_4. — Mit Chromtrichlorid u. Vanadiumtrichlorid wurden nur die betreffenden Oxyde erhalten. — *Verb.* $MnCl_2, Hg(CN)_2, 2H_2O$. Rötlichweiße Schuppen, wl. in W. Mkr., prismatische Krystalle. Zerfällt nach der Leitfähigkeitsbest. und nach

dem kryoskopischen Verhalten in wss. Lsg. in Mn¨, Cl′ u. $Hg(CN)_2$. — *Verbindung* $4AlCl_3, HgCl_2, 28H_2O$. Krystalle. Die wss. Lsg. reagiert sauer. Aus dem kryoskopischen Verhalten läßt sich das Mol.-Gew. nicht bestimmen. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 67—73. Jan. 1920. [6/6. 1919.] Calcutta, College of Science.) POSNER.

Otto Hähnel, *Über die Stärke der bei höherem Druck hergestellten wässerigen Kohlensäure.* Die bisherigen Angaben über Konz. der unter höherem Druck gesättigten CO_2-Lsgg. und deren elektrolytische Leitfähigkeit, wonach diese die Eigenschaften nur sehr schwacher Säuren haben und erheblich weniger dissoziiert sind als Essigsäure, stehen im Widerspruch zu ihrer Fähigkeit, Metalle unter H-Entw. aufzulösen und die ihnen von verschiedenen Forschern zugeschriebenen zersetzenden Wrkgg. auf Feldspäte und Gesteine auszuüben. Vf. hat daher diese Angaben nachgeprüft und gefunden: 1. daß der Sättigungskoeffizient langsamer zunimmt, als der Druck (vgl. WROBLEWSKI, Ann. de Chimie **18**. 290), daß also das HENRYsche Gesetz für W. und CO_2 keine Gültigkeit hat. 2. Daß die Kohlensäure eine um mehr als 1000 mal größere Dissoziationskonstante besitzt, als man bisher annahm, da nur 0,56% der CO_2-Menge in einer 0,038%ig. CO_2-Lsg. als hydratisierte Kohlensäure vorliegt, die übrigen 99,44% als freies Anhydrid gel. sind (vgl. THIEL u. STROHECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 945; C. **1914**. I. 1642). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1920**. 25—32. Jan. [26/7. 1919.] Berlin-Lichterfelde.) BISTER.

John Taylor, *Die Chloracetate der S-Alkylthiocarbamide.* Die vorliegende Unters. der Chloracetate von S-Alkylthioharnstoffen bestätigt die früher (Journ. Chem. Soc. London **111**. 650; C. **1918**. I. 616) ausgesprochene Ansicht, daß derartige Salze keine Ammonium-, sondern Sulfoniumsalze sind. Wäre das Methylchloracetat ein Ammoniumsalz, so müßte es nach den Erfahrungen über das Verh. halogensubstituierter Alkyl- und Arylthioharnstoffe eine ringförmige Verb. mit stark ionisiertem Cl bilden, was nicht der Fall ist. Außerdem liefert das Thiocarbamidmethylchloracetat dasselbe Pikrat, das auch aus dem Methylnitrat entsteht. Das Methylchloracetat hat also die Formel $(NH_2)_2C:S(CH_3)(OCOCH_2Cl)$. Daß das Cl des Chloracetatrestes bei günstiger Gelegenheit mit Schwefel reagiert, zeigt die B. von *Isothiohydantoinsäure* beim Erhitzen von Thiocarbamidmethylchloracetat mit Thiocarbamid in alkoh. Lsg., die sich folgendermaßen erklärt:

$$(NH_2)_2C:S(CH_3)(CO\cdot CH_2Cl) + S:C(NH_2)_2 =$$
$$(NH_2)_2C:S(CH_3)OCO\cdot CH_2\cdot S(Cl):C(NH_2)_2 =$$
$$HCl + (NH_2)_2C:S(CH_3)OCO\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)(NH_2) =$$
$$(NH_2)_2C:S(CH_3)Cl + HOOC\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)(NH_2).$$

Wenn Thiocarbamidbenzylchloracetat mit Thiocarbamid vereinigt wird, findet die letzte Spaltung nicht statt, und man erhält den Benzyl-ψ-thioharnstoffester der Isothiohydantoinsäure. Thiocarbamid und Chloressigsäuremethylester vereinigen sich auch bei langem Stehen in Acetonlsg. Das Additionsprod. ist isomer mit und verschieden von dem vorher erwähnten Methylchloracetat, das aus dem Methylnitrat oder Benzylchlorid des Thioharnstoffs mit chloressigsaurem Natrium in wss. Lsg. entsteht. Seinem Verhalten nach ist das Additionsprod. vermutlich das *Hydrochlorid des Isothiohydantoinsäuremethylesters*, $(NH_2)_2C:S(Cl)(CH_2\cdot CO_2CH_3)$. Äthylchloracetat reagiert ähnlich. Die Di- und Trichloracetate der S-Alkylthiocarbamide ähneln im allgemeinen den Monochloracetaten, reagieren aber nicht mit Thiocarbamid.

Experimentelles. *Thiocarbamidmethylmonochloracetat*, $C_4H_9O_2N_2ClS$. Aus Thiocarbamidmethylnitrat und chloressigsaurem Na in konz. wss. Lsg. Prismen aus A. Zers. sich gegen 157°. Die wss. Lsg. ist neutral und liefert dasselbe Pikrat wie die anderen Salze des S-Methylthiocarbamids. — *Thiocarbamidbenzylmonochloracetat*, $C_9H_{11}O_2N_2ClS$. Aus Thiocarbamidbenzylchlorid und Natriummonochloracetat in konz. wss. Lsg. Zers. sich bei 157°, ll. in W. und A., wl. in Natriummonochlor-

acetatlsg. Thiocarbamidmethylmonochloracetat liefert mit Thiocarbamid in h. A. *Isothiohydantoinsäure*, Thiocarbamidbenzylmonochloracetat liefert in gleicher Weise den *Benzyl-ψ-thioharnstoffester der Isothiohydantoinsäure*, $C_{11}H_{16}O_2N_4S_2$. Zers. sich bei 190°. Gibt die Rkk. auf ψ-Thioharnstoff und Thiolessigsäure. — *Hydrochlorid des Isothiohydantoinsäuremethylesters*, $C_4H_9O_2N_2ClS$. Aus Thiocarbamid und Monochloressigsäuremethylester bei zweitägigem Stehen in Acetonlsg. Farblose Krystalle. Zers. sich bei 200°, ll. in W., die Lsg. reagiert stark sauer. Das Pikrat zers. sich bei 175°. Liefert mit sd. A. das Hydrochlorid der Isothiohydantoinsäure, mit weniger als 1 Äqu. NaOH in wss. Lsg. Isothiohydantoin. — *Hydrochlorid des Isothiohydantoinsäureäthylesters*, $C_5H_{11}O_2N_2ClS$, entsteht analog mit Monochloressigsäureäthylester. Sechsseitige Pyramiden, l. in W.; reagiert sauer. F. 107°. Zers. sich gegen 120°. — *Thiocarbamidmethyldichloracetat*, $C_4H_8O_2N_2Cl_2S$. Aus Thiocarbamidmethylnitrat und Natriumdichloracetat in konz. wss. Lsg. Weiße Krystalle aus A. Zers. sich bei 165°. — *Thiocarbamidmethyltrichloracetat*, $C_4H_7O_2N_2Cl_3S$. Analog mit Natriumtrichloracetat. Blättchen. Zers. sich bei 187°. — *Thiocarbamidbenzyldichloracetat*, $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl_2S$. Entsteht analog. Zers. sich bei 153°. — *Thiocarbamidbenzyltrichloracetat*, $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl_3S$. Analog dargestellt. Blättchen. Zers. sich bei 150°. Entsteht auch aus Benzyl-ψ-thioharnstoff und Trichloressigsäure beim Erhitzen. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 4—11. Jan. 1920. [1/12. 1919.] Cork. Univ. College.) Posner.

Irene D. Götz, *Über die beim Verdünnen konzentrierter Lösungen, bezw. beim Mischen zweier Flüssigkeiten auftretenden Volumänderungen.* Da das Volumen einer Fl. von ihrem Binnendrucke abhängt, so wird versucht, die beim Mischen von Fll. eintretenden Volumänderungen auf die Änderung der Binnendrucke zurückzuführen. Dazu wurde die *Wärmeausdehnung des Äthylenchlorids* und des *Benzols* bestimmt und gefunden, daß sie zwischen 0 und 40° dieselbe wie die des Äthyläthers unter einem äußeren Drucke von 420, bezw. 350 Atm. ist. Die Wärmeausdehnungen der Gemische von Ä.-Äthylenchlorid und Ä.-Benzol sind dieselben wie diejenigen von Ä. unter bestimmten äußeren Drucken. Diese Drucke waren beim Äthylenchlorid bis zu 49,875 Gewichts-% Äthylenchlorid, beim Bzl. bis zu 100% Bzl. der Konz. dieser Stoffe proportional. Mit Anwendung des Tammannschen Gesetzes der konz. Lsgg. wurde die Volumverminderung beim Verdünnen einer äthylenchloridreicheren Äthylätherlsg. mit Ä. berechnet und in Übereinstimmung mit den gefundenen Werten erhalten. Es wurde dann die Volumänderung beim Mischen von Ä. mit Bzl. unter der Annahme berechnet, daß die beiden Fll. sich nur durch ihre Binnendrucke voneinander und von ihren Mischungen unterscheiden, während die Volumänderung nur vom Gesamtdruck abhängig ist, dem eine Fl. ausgesetzt ist, wobei der Gesamtdruck sich aus äußerem und Binnendruck zusammensetzt. Die berechneten Werte stimmten mit den gefundenen meistens überein. (Ztschr. f. physik. Ch. **94**. 181—209. 27/2. 1920. [18/11. 1918.] Physiolog. Inst. d. Univ. Budapest.) J. Meyer.

T. W. Richards, Emmett K. Carver und **Walter C. Schumb**, *Die Wirkung von Druck, gelöster Luft und Wasser auf den Schmelzpunkt von Benzol. Benzol* unter Atmosphärendruck mit Luft gesättigt, schmilzt 0,003° unter dem wahren F. Derart gesättigtes Bzl. ändert durch Druckwrkgg. den Gefrierpunkt nur wenig. Übersättigung scheint keinen bemerkbaren Einfluß auszuüben. Druck in Abwesenheit von gelöster Luft ändert den Gefrierpunkt um 0,029° pro Atmosphäre. Sättigung mit W. erniedrigt den Gefrierpunkt um 0,095°. Der wahre Gefrierpunkt des mit Luft gesättigten Bzl. liegt wahrscheinlich bei 5,493°, und der wahre F. bei 5,496°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2019—28. Dez. [16/10.] 1919. Cambridge [Mass.] Harvard Univ. Wolcott Gibbs Memorial Lab.) Steinhorst.

Herbert Swann, *Eine neue Modifikation des 3,4-Dinitrodimethylanilins.* Bei der Nitrierung von m-Nitrodimethylanilin mit HNO_3 (D. 1,2) entsteht neben der

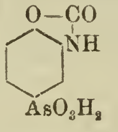
3,6-Dinitroverb. (F. 112°) *3,4-Dinitrodimethylanilin* vom F. 176°. Wenn man jedoch m-Nitrodimethylanilin in H_2SO_4 von bestimmter Stärke mit der berechneten Menge HNO_3 nitriert, entsteht neben der 3,6-Dinitroverb. eine neue (β-)Modifikation des 3,4-Dinitrodimethylanilins vom F. 154°. Dieselbe kann auf verschiedene Weise in die altbekannte (α-)Modifikation überführt werden, während die umgekehrte Umwandlung bisher nicht gelungen ist. Bei weiterer Nitrierung liefert die β-Modifikation hauptsächlich dasselbe *2,4,5-Trinitrodimethylanilin*, das auch unter gleichen Bedingungen aus der 2,5- und aus der α-3,4-Dinitroverb. entsteht. Bei Einw. von stärkerer HNO_3 auf die drei Dinitroverbb. findet neben der Nitrierung Oxydation statt, u. es entsteht Trinitromonomethylanilin. In ähnlicher Weise kann man durch Nitrierung von Dimethylanilin 2,4-Dinitromonomethylanilin erhalten.

Experimentelles. *m-Nitrodimethylanilin.* Aus Dimethylanilin (250 ccm) in H_2SO_4 (475 ccm) in Kältemischung durch allmählichen Zusatz eines gekühlten Gemisches von 100 ccm HNO_3 (D. 1,5) und 475 ccm H_2SO_4 bei 0—4°. Durch Verdünnen mit ca. 20 l W. wird p-Nitrodimethylanilin ausgefällt, und das Filtrat mit Soda neutralisiert. Krystalle aus A., F. 66°. — *β-3,4-Dinitrodimethylanilin*, $C_8H_9O_4N_3$. Aus 50 g m-Nitrodimethylanilin in 500 ccm 60%ig. H_2SO_4 u. 50 ccm 30%ig. HNO_3 bei 20°. Durch Zusatz von 250 ccm W. wird dann die 3,4-Dinitroverb. abgeschieden, während das Filtrat die 2,5-Dinitroverb. enthält. Orangefarbige Krystalle aus A. oder Bzl., F. 154°. Geht durch Lösen in 6 Tln. H_2SO_4 und allmähliches Verd. mit k. W. über in *α-3,4-Dinitrodimethylanilin.* Entsteht auch aus m-Nitrodimethylanilin mit 10 Tln. 20%ig. HNO_3. Krystalle aus Aceton, F. 176°. — *2,4,5-Trinitromonomethylanilin*, $C_7H_6O_6N_4$. Aus 20 g 2,5- (oder 3,4-)Dinitrodimethylanilin in 80 ccm HNO_3 (D. 1,40) durch Erwärmen auf 30° und schnelle Zugabe von 40 ccm HNO_3 (D. 1,50). Wenn sich nitrose Gase entwickeln, wird schnell gekühlt u. nach Beendigung der Oxydation auf Eis gegossen. Der Nd. wird zur Zerstörung von Nitramin einige Stdn. mit W. erhitzt. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 199°. Liefert bei weiterer Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,50) 2,4,5,6-Tetranitrophenylmethylnitramin und mit sd. methylalkoh. KOH 4,6-Dinitromethyl-m-anisidin. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 1—4. Jan. 1920. [22/10. 1919.] Manchester, College of Technology.) POSNER.

Robert George Fargher, *Substituierte Phenylarsinsäuren und ihre Reduktionsprodukte und die Bestimmung des Arsens in solchen Verbindungen. p,p'-Dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_4As = (HO\cdot C_6H_4)_2AsO_2H$ (BENDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2371; C. **1908**. II. 782), aus p,p'-Diaminodiphenylarsinsäure in verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$ und Erhitzen des Prod. nach Zusatz von Eg., Tafeln aus 50%ig. Eg., F. 259° (korr.) unter Zers., wl. in Aceton, Chlf., ll. in A., gibt beim Nitrieren in H_2SO_4 mit HNO_3 bei —5 bis —3° *3,3'-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_9O_8N_2As = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)]_2AsO_2H$, Prismen aus 50%ig. Eg., F. 230° (korr.) unter Zers., fast unl. in sd. W., zll. in Eg. — *3,3'-Diamino-4,4'-dioxydiphenylarsenochloriddihydrochlorid*, $C_{12}H_{12}O_2N_2ClAs,2HCl = [HO\cdot C_6H_3(NH_3Cl)]_2AsCl$, aus 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure in verd. NaOH und Natriumthiosulfat bei 60° in Ggw. von $MgCl_2$; die Lsg. des Prod. in methylalkoh. HCl wird in konz. HCl gegossen; Blättchen, F. 215° (korr.) nach dem Dunkelwerden oberhalb 170°, ll. in W., Methylalkohol. — *3,3'-Diamino-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{13}O_4N_2As$, aus 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure in verd. NaOH und Natriumthiosulfat bei 0—30°; man fügt HCl hinzu und salzt mit NaCl aus; krystallinischer Nd., zll. in W., Methylalkohol, wl. in Essigester, gibt bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure bei 60° u. einer Spur HJ *3,3',3'',3'''-Tetraamino-4,4',4'',4'''-tetraoxytetraphenyldiarsintetrahydrochlorid*, $C_{24}H_{24}O_4N_4As_2\cdot 4HCl = \{[HO\cdot C_6H_3(NH_3Cl)]As\cdot\}_2$, weißer Nd. aus HCl, ll. in W., Methylalkohol. — *p,p'-Dioxalylaminodiphenylarsinsäure*, $C_{16}H_{13}O_8N_2As = [CO_2H\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4]_2AsO_2H$, aus Natrium-p,p'-diaminodiphenylarsinat u. Oxalsäure bei 140—160°, Nadeln mit $4H_2O$ aus 50%ig. Eg., wl. in sd. W., A., unl. in

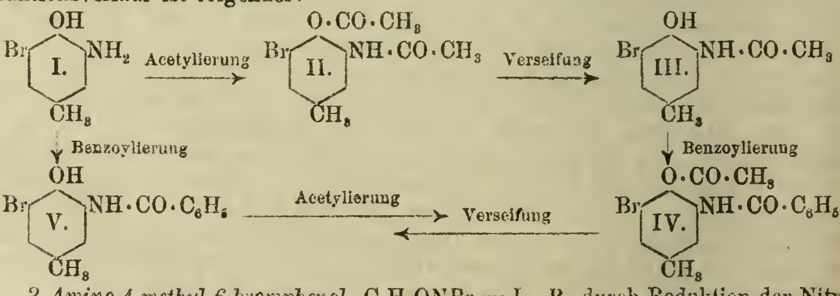
Bzl., Ä., Essigester, l. in Eg.; gibt beim Nitrieren mit HNO_3 und H_2SO_4 u. darauffolgendem Hydrolysieren *3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_6N_4As$ = $[NH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)]_2AsO_2H$, gelbes Krystallpulver, swl. in W. und den gewöhnlichen organischen Fll., die beim Erwärmen mit wss. KOH 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure liefert.

6-Oxalylamino-m-tolylarsinsäure, $C_9H_{10}O_6NAs$, aus Natrium-6-amino-m-tolylarsinat und Oxalsäure bei 140—160°, Prismen aus 50%ig. Eg., wl. in k. A., Essigester, l. in h. W.; gibt beim Nitrieren mit HNO_3 und H_2SO_4 unterhalb 15° und Kochen der Lsg. mit W. *5-Nitro-6-amino-m-tolylarsinsäure*, $C_7H_9O_5N_2As$, gelbe, wasserfreie Nadeln aus W., die sich in orange Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ umwandeln; gibt beim Erhitzen mit 40%ig. wss. KOH *5-Nitro-6-oxy-m-tolylarsinsäure*, HO · $C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot AsO_3H_2$ (Benda, Bertheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3445; C. **1912**. I. 223), gelbe Nadeln aus W. oder Prismen aus 50%ig. Eg., explodiert bei 310°; *Acetylderivat*, $C_9H_{10}O_7NAs$, mittels Acetanhydrid und Pyridin dargestellt, farblose Warzen aus W., zll. in A., wl. in Essigester. — *4,4'Dioxy-5,5'-diamino-3,3'-dimethylarsenobenzoldihydrochlorid*, $C_{14}H_{16}O_2N_2As_2 \cdot 2HCl$ = $[HO \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot (NH_3Cl)As:]_2$, aus 5-Nitro-6-oxy-m-tolylarsinsäure u. Natriumthiosulfat, gelbliches Krystallpulver, ll. in W., Methylalkohol, wl. in A., unl. in Ä. — *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure*, aus 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure in n. NaOH und $Na_2S_2O_3$ bei —2 bis 25°. — *1,2-Dihydrobenzoxazolon-4-arsinsäure*, $C_7H_6O_5NAs$ (nebenst. Formel), aus 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure in 5%ig. NaOH und $COCl_2$ in Toluol, farblose Nadeln aus W., zers. sich oberhalb 250°, wl. in W., gibt bei der Reduktion in NaOH mit $Na_2S_2O_3$ bei 60° in Ggw. von $MgCl_2$ *1,2,1',2'-Tetrahydro-4-arsenobenzdioxazolon*, $C_{14}H_8O_4N_2As_2$, gelber, körniger Nd., unl. in W., organischen Fll., Na_2CO_3, ll. in wss. NaOH.



Zur *Best. des Arsens* in substituierten Phenylarsinsäuren (Lehmann, Apoth.-Ztg. **27**. 545; C. **1912**. II. 750) mischt man 0,2 g Substanz in einem 250 ccm-Gefäß mit 1 g $KMnO_4$, gibt 5 ccm 50%ig. H_2SO_4 und weiter 10 ccm konz. H_2SO_4, nach einiger Zeit 10 ccm W. hinzu, kocht $^1/_2$ Stunde, setzt etwas überschüssiges H_2O_2 und 30 ccm W. zu, kocht wieder 10 Min., tropft verd. $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu, entfärbt mit Oxalsäure, kühlt ab, gibt 2,5 g KJ hinzu u. titriert nach 1 Stde. mit Thiosulfat. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 982—92. Sept. [26/6.] 1919. London E. C 1, Wellcome Chem. Research Labb.) Franz.

L. Chas. Raiford, *Molekulare Umlagerungen bei der Acylierung gewisser Aminophenole.* Ausgehend vom *2-Amino-4-methyl-6-bromphenol* (I.) resultiert durch Acetylierung das Diacetylprodukt (II.), aus welchem durch Verseifung das Monoacetylderivat (III.) gebildet wird, welches beim Benzoylieren das Produkt (IV.) ergibt, infolge eingetretener Umlagerung. Durch Verseifung resultiert die Verb. (V.), identisch mit der durch direkte Benzoylierung aus (I) erhaltenen Verb. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



2-Amino-4-methyl-6-bromphenol, C_7H_8ONBr = I. B. durch Reduktion der Nitro-

verb. nach RAIFORD (Amer. Chem. Journ. **46**. 419; C. **1912**. I. 230). Aus dem Hydrochlorid mit $(NH_4)_2CO_3$ erhalten. Aus A. F. 92—93°. — *2-Acetylamino-4-methyl-6-bromphenylacetat*, $C_{11}H_{12}O_3NBr$ = II. Durch Acetylieren erhalten. Die Reinigung erfolgt durch Ausfällen einer gesättigten Chlf.-Lsg. bei Siedetemp. mit Lg. (Kp. 80—90°). Farblose Krystalle vom F. 169°. — *2-Acetylamino-4-methyl-6-bromphenol*, $C_9H_{10}O_2NBr$ = III. 2,86 g der Diacetylverb. werden mit 1 g NaOH in 75 ccm W. kalt hydrolysiert. Aus W. farblose Nadeln vom F. 129°. — *2-Benzoylamino-4-methyl-6-bromphenylacetat*, $C_{16}H_{14}O_3NBr$ = IV. B. durch Benzoylieren der Na-Verb. Aus A. kurze Prismen, F. 172°. — Durch Hydrolyse mit kalter, ca. 1%ig. NaOH resultiert *2-Benzoylamino-4-methyl-6-bromphenol*, $C_{14}H_{12}O_2NBr$ = V. Aus 70%ig. A. rehfarbene Nadeln vom F. 185°. — *2-Acetylamino-4,6-dibromphenylacetat*, $C_{10}H_9O_3NBr_2 = C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)Br_2$. B. durch Acetylieren des Dibromaminophenols. Aus Chlf. farblose Nadeln vom F. 199°; l. in A., Chlf. und Bzl. — *2-Acetylamino-4,6-dibromphenol*, $C_8H_7O_2NBr_2 = C_6H_2(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)Br_2$. Durch Hydrolyse der Diacetylverb. mit sehr verd. NaOH. Aus 75%ig. A. Nadeln, F. 174—175° (unter Zers.). In Alkalien l. HOLZ (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 69) gibt den F. zu 186° an. — *2-Benzoylamino-4,6-dibromphenylacetat*, $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$. B. durch Benzoylieren der vorst. Verb. Aus A. kurze, seidige Nadeln, die in sternartigen Gebilden angeordnet sind vom F. 195—196°. Swl. in Lg. und Ä., l. in Chlf. und A. — Bei der Hydrolyse resultiert: *2-Benzoylamino-4,6-dibromphenol*, $C_{13}H_9O_2NBr_2$. Aus A. Nadeln vom F. 198°. — *2-Benzoylaminophenylacetat*, $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)$. B. durch Benzoylieren von 2-Acetylaminophenol. Aus A., Bzl. oder Lg. rötliche Nadeln, F. 135° (langsam erhitzt) oder 138° (schnell erhitzt). Unl. in W. Mit NaOH tritt Hydrolyse zu 2-Benzoyl-o-aminophenol vom F. 167° ein. Identisch mit der von RANSOM (Amer. Chem. Journ. **23**. 17; C. **1900**. I. 414) beschriebenen Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2068—80. Dez. [19/9.] 1919. Iowa City, The State Univ. of Iowa.) STEINH.

Rasik Lal Datta und **Haraparbuthy Kumar Mitter**, *Über Halogenisierung. Teil XIX. Über den Ersatz der Sulfosäuregruppe durch Chlor und die Herstellung organischer Chlorderivate.* (Teil XVIII, vgl. DATTA u. CHATTERJEE, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 292; C. **1919**. III. 518.) Leitet man Cl in eine wss. Lsg. einer *Sulfosäure*, so wird die Sulfosäuregruppe unter B. des entsprechenden Chlorids abgespalten. *Tetrachlorketodihydrobenzol* (I. oder II.). Man leitet in die verd. wss. Lsg. der Sulfosäure, erhalten aus *Anisol*, und konz. H_2SO_4, Cl bis kein Öl mehr gebildet wird. Aus Eg. gefärbte prismatische Nadeln vom F. 122°. Leitet man sehr lange Chlor ein, so wird nebenbei noch *Tetrachlorchinon* gebildet. — Aus *Phenetolsulfosäure* entstehen mit Cl die gleichen Prodd., Tetrachlorchinon bildet in diesem Falle das Hauptprod. Wahrscheinlich wird bei der Rk. die Sulfosäure zunächst unter B. von Phenol hydrolysiert, es wird dann Trichlorphenol u. daraus die beiden Tetrachlorderivate gebildet. — *2,4,6-Trichlorphenol* resultiert aus Phenolsulfosäure, sowie aus Phenol. Aus Eg. weiße, nadelförmige Krystalle vom F. 67—68°. Die Monosulfosäure ergibt die besten Ausbeuten, die Trisulfosäure die niedrigsten. — *5-Chlor-o-kresol*. Weiße Krystalle vom F. 47°. — *2,6-Dichlor-*

I. $CCl_2{<}{CH:CCl \atop CH:CCl}{>}CO$ II. $CCl{<}{CH:CCl \atop CH \cdot CCl_2}{>}CO$ III. $CH_3C{<}{CCl_2-CO \atop CCl-CO}{>}CCl_2$

m-Kresol. Weiße Krystalle aus Eg. F. 45°. — *2,3,6* (oder *3,5,6*)-*Trichlor-p-Kresol*, $C_6H(CH_3)(OH)Cl_3$. B. aus p-Kresol-3-sulfosäure. Aus Eg., F. 85—86°. — *3,5-Dichlor-p-kresol*, weiße Krystalle vom F. 39° (aus h. A.). Aus p-Kresol-3,5-disulfosäure. — *2,5,6-Trichlorthymol*. Aus h. A. hellbraune Krystalle, F. 61°. — *Trichlorcarvacrol*. Aus Carvacrol-5-sulfosäure. — *Pentachlororcinol* (*3,5-Diketomethylpentachlor-R-hexan*) (III.) B. aus der Orcinoldisulfosäure. Weiße Krystalle vom F. 120,5° (aus Eg.). — *4,6-Dichlor-o-nitrophenol*. Aus Eg. gelbe Krystalle vom F. 122—123°. —

2,6-Dichlor-p-nitrophenol hellbraune Krystalle vom F. 125° (aus Eg.). — *4,6-Dichlor-o-nitranilin.* Braune Krystalle vom F. 100° aus h. verd. Eg. Ll. in Eg. — *2,6-Dichlor-p-nitranilin.* Aus Eg. gelbe Krystalle vom F. 189°. — *m-Nitranilinsulfosäure* ergibt beim Chlorieren eine schwarze, nach Chlorchinon riechende M., die nicht gereinigt werden konnte. — *3,5-Dichlorsalicylsäure.* Weiße Krystalle vom F. 215° (aus Eg.). — *2,4,6-Trichlor-m-oxybenzoesäure,* weiße Krystalle vom F. 104—105° (aus verd. Eg.) als Nebenprod. entsteht *Tetrachlorchinon.* — *3,5-Dichlor-p-oxybenzoesäure.* Aus Eg. F. 255—256° (unter Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2028—38. Dez. [14/4.] 1919. Calcutta, Univ. College.) Steinhorst.

Rasik Lal Datta und **Phuldeo Sahaya Varma,** *Der Ersatz der Sulfosäuregruppen durch Nitrogruppen mittels nitroser Gase.* Durch Einw. nitroser Gase auf Sulfosäuren entstehen Nitroverbb. gemäß der Gleichung:

$$R \cdot SO_3OH + ON{-}NO_2 = RNO_2 + NOSO_3OH\,.$$

o-Kresol-3-sulfosäure und *o-Kresol-4-sulfosäure* ergaben *3,4-Dinitro-o-kresol* vom F. 89,5° (aus absol. A.). — *3,5-Dinitro-o-kresol* resultiert aus *o-Kresol-3,5-disulfosäure* aus A., F. 85°. Die wss. Lsg. der Sulfosäure, durch W.-Dampfdest. von freiem Kresol befreit, wird mit nitrosen Gasen gesättigt und bis zur B. von Krystallen auf dem W.-Bade eingeengt. — *2,4,6-Trinitro-m-kresol,* $C_6H(CH_3)(NO_2)_3OH$. B. aus *m-Kresol-6-sulfosäure* und *m-Kresol-2,6-disulfosäure.* Aus A. F. 109—110°. Ausbeute 50%. — *3,5-Dinitro-p-kresol.* B. aus *p-Kresol-3-sulfosäure.* F. 84° (aus absol. A.). Leitet man die nitrosen Gase sehr lange ein, so wird viel Oxalsäure gebildet. — *3,5-Dinitro-1,2,4-xylenol* resultiert in nahezu quantitativer Ausbeute aus *1,2,4-Xylenolsulfosäure.* Aus A. leuchtend gelbe Krystalle vom F. 125—126°. — *5-Nitro-1,3,4-xylenol.* B. aus *1,3,4-Xylenolsulfosäure.* Aus A. schöne Krystalle vom F. 72°. — *2-Nitro-1,4,5-xylenol.* B. aus *1,4,5-Xylenolsulfosäure.* Aus Bzl. hellgelbe Krystalle vom F. 116—117°. — *6-Nitrothymol.* B. aus *Thymolsulfosäure.* Aus A. F. 130°. Als Nebenprod. entsteht Oxalsäure. — *2,4,6-Trinitroresorcin.* B. aus *Resorcindisulfosäure.* Aus A. kleine, gelbe Krystalle vom F. 175—176°. — *2,4-Dinitrophenol.* B. aus *Anisolsulfosäure* und *Phenetolsulfosäure.* Aus A. F. 115°. — *2,4,6-Trinitrophenol.* B. aus *o-* und *p-Nitrophenolsulfosäure,* sowie *o-* und *p-Oxybenzoesäuresulfosäure.* Aus A. F. 122°. — *2,4,6-Trinitroresorcin.* B. aus *m-Nitrophenolsulfosäure* und *m-Oxybenzoesäuresulfosäure.* Aus absol. A. F. 174 bis 175°. — *3,5-Dinitro-o-kresol.* B. aus *o-Kresotinsäuresulfosäure (1 : 2 : 3).* Aus A. F. 85—86°. — *2,4,6-Trinitro-m-kresol.* B. aus *m-Kresotinsäuresulfosäure (1:3:4).* Aus A. F. 109—110°. — *3,5-Dinitro-p-kresol.* Aus *p-Kresotinsäuresulfosäure-(1:4:3).* Aus A. schöne gelbe Krystalle vom F. 84°. — *p-Nitrochlorbenzol.* B. aus *Chlorbenzolsulfosäure.* Aus A. F. 82—83°. — *p-Nitrobrombenzol.* Aus Eg. F. 116 bis 127°. — *p-Nitrojodbenzol.* Aus Bzl. F. 170—171°. — *p-Nitrobenzylcyanid.* B. aus *Benzylcyanidsulfosäure.* Aus Eg. F. 83°. — *β-Nitroanthrachinon.* B. aus *Anthrachinonsulfosäure.* L. in Chlf. und Aceton F. 180°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2039—48. Dez. [5/9.] 1919. Calcutta, Univ. College.) Steinhorst.

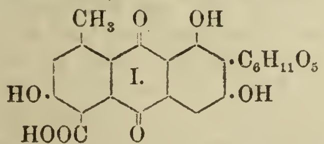
G. Chavanne und **L.-J. Simon,** *Darstellung einiger flüchtiger gesättigter, acyclischer oder cyclischer Kohlenwasserstoffe, die in Petroleumessenzen enthalten sind.* (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **2**. 76—78. — C. **1919**. III. 669.) Grimme.

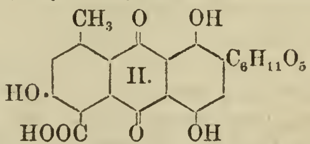
T. W. Richards und **J. W. Shipley,** *Über die Dielektrizitätskonstanten der typischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, Cyclohexan, Cyclohexanon und Cyclohexanol.* Es wird ein abgeänderter Nernstscher App. zur Best. der DE. beschrieben, dessen Einzelheiten aus der dem Original beigegebenen Zeichnung ersichtlich sind. Die prozentualen Fehler sind stark herabgemindert durch Verwendung großer, passend angeordneter Kondenströge. Die Ergebnisse der Messungen der DEE. sind folgende: Bzl. 2,286, Ä. 4,355, *Toluol* 2,335, *n-Hexan* 1,876, *Heptan* 1,973, *n-Octan* 1,962, *n-Nonan* 1,967, *4-Methyloctan* 1,967, *2-Methyloctan* 1,967, *2,6-Dimethylheptan*

1,987, *2,4-Dimethylheptan* 1,89, *2,5-Dimethylheptan* 1,89, *Decan* 1,956, *m-Xylol* 2,377, *Äthylbenzol* 2,482, *n-Propylbenzol* 2,364, *Isopropylbenzol* 2,400, *Mesitylen* 2,356, *tert. Butylbenzol* 2,384, *Cyclohexan* 2,055, *Cyclohexanon* 18,2, *Cyclohexanol* 15,0 (25°). Die Werte für die aromatischen KW-stoffe liegen im Durchschnitt um 20% höher als die der aliphatischen KW-stoffe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2002—12. Dez. [6/10.] 1919. Cambridge [Mass.] HARVARD Univ. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab.) STEINHORST.

M. L. Crossley, *Einige Metallderivate der Oxyanthrachinone. Kupferalizarat*, $C_{14}H_6O_4Cu$. 6 g gepulvertes *Alizarin*, 4 g $CuCl_2$, 5 g wasserfreies Natriumacetat u. 100 ccm Nitrobenzol werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dunkelrote, in W. unl. M., aus Methylalkohol, swl. in h. W. Ll. in Methylalkohol und A. In Aceton mit dunkelroter, in Nitrobenzol mit dunkelbrauner Farbe l. In Anilin mit purpurner Färbung l. Unl. in Ä., Bzl., CS_2, Chlf. u. PAe. Mit verd. Mineralsäuren tritt Zers. ein. — *Kadmiumalizarat*, $C_{14}H_6O_4Cd$. Purpurbraune M., unl. in W., Ä. u. Bzl. L. in Methylalkohol, A. und Aceton mit weinroter Farbe. — *Nickelalizarat*, $C_{14}H_6O_4Ni$. Dunkelpurpurfarbenes, in W. unl. Prod. In h. A. und Methylalkohol mit dunkelroter Farbe ll. In Aceton mit brauner und in Anilin mit olivgrüner Farbe l. In h. Ä. u. Bzl. nur wl. — *Eisenalizarat*, $C_{14}H_6O_4Fe$. Aus Aceton dunkelrotes, in W. unl. Prod., l. in Methylalkohol, A. und Aceton mit purpurner Farbe, wl. in Ä. u. Bzl. — Die *Kobalt-* und *Chromsalze* des *Alizarins*, sowie die *Kupfer-* u. *Nickelsalze* des *Anthrapurpurins* und *Flavopurpurin* sind mit Ausnahme des Kobaltalizarats, $C_{42}H_{21}O_{12}Co$ normale Salze. Die *Alizarinsalze*, obgleich in W. wl., durchdringen ungebeizte Wollfäden und rufen die gleichen Färbungen hervor, wie Alizarin auf Wollfäden, die mit den entsprechenden Metallsalzen gebeizt sind. Diese Farbstoffe scheinen in der Faser und nicht einfach auf der Faser zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2081—83. Dez. [25/9.] 1919. Bound Brook. [N. J.].) STEINHORST.

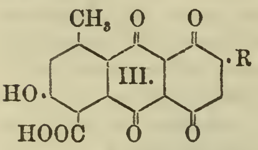
Otto Dimroth und **Hans Kämmerer**, *Über die Carminsäure*. Nach den früheren Arbeiten (vgl. DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1611; C. **1909**. I. 1877; LIEBIGS Ann. **399**. 1; C. **1913**. II. 1680) gehört die Carminsäure ebenso wie der Kermesfarbstoff (vgl. DIMROTH u. FICK, LIEBIGS Ann. **411**. 315; C. **1916**. II. 135) der Gruppe der Oxyanthrachinone an, und zwar würde die *Carminsäure* (I.) eine Kermessäure vorstellen, in welcher statt des Restes $COCH_3$ die Gruppe $C_6H_{11}O_5$ sitzt. Die Vff. zeigen nun, daß die Carminsäure tatsächlich das Verhalten eines Oxyanthrapurpurins aufweist. Wie das Purpurin durch Zinkstaub und Eisessig zu Chinizarin reduziert wird (vgl. auch das Verhalten der Kermessäure, a. a. O.), so erhält man aus der Carminsäure einen neuen Farbstoff, der sich von der Carminsäure nur durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Diese *Desoxycarminsäure* (II.) läßt sich zu einem *Dichinon* (III.) oxydieren, und aus dem Chinon





läßt sich mit der THIELEschen Methode — mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 — wieder Carminsäure erhalten (vgl. auch DIMROTH u. SCHULTZE, LIEBIGS Ann. **411**. 345; C. **1916**. II. 138). — Um ein ungefähres Bild von dem Bau der 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu bekommen, wurde festgestellt, wieviel acetylierbare Hydroxylgruppen sie enthält. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 ließ sich, wie schon vorher v. MILLER und RHODE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1759; C. **97**. II. 498) gefunden haben, eine *Octacetylverb.* erhalten. Durch ein gelinderes Verf. der Acetylierung konnten die Vff. eine *Hexaacetylverb.*

darstellen, die sich zu einem Dichinon oxydieren ließ, also die zwei in Chinizarinstellung befindlichen Hydroxylgruppen unversehrt enthielt. Da im Anthrachinonkern insgesamt 4 Hydroxylgruppen sitzen, muß die Seitenkette 4 acetylierbare Hydroxyle enthalten. Dieser Rest ($R = C_6H_{11}O_5$) steht der Zuckergruppe nicht zu fern; es ist allerdings die Carminsäure kein Glykosid; die Seitenkette sitzt mit C-Bindung am Anthrachinonkern fest. Sie verleiht der Carminsäure optische Aktivität; dagegen sind die *Kermessäure* und die *Laccainsäure* inaktiv.

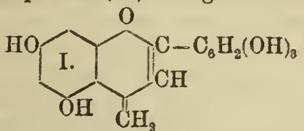


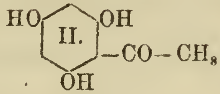
Versuche. *Desoxycarminsäure.* Durch Reduktion der Carminsäure mit Zinkstaub und Eg. und Rückoxydation der gebildeten Leukoverb. in alkal. Lsg. mit Luft. Über die Acetylverb. gereinigt. L. in A. und Pyridin, schwerer l. in W. und Eg., unl. in Bzl. und Essigäther. Charakteristisch ist die Farbe in Natronlauge und ihre Abhängigkeit von der Konzentration. Carminsäure aus Desoxycarminsäure: Man acetyliert die Hydroxylgruppen mit Ausnahme der α-ständigen (vgl. Dimroth, Friedemann und Kämmerer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 481; nachf. Ref.), oxydiert mit Bleitetracetat zum Dichinon, fügt konz. H_2SO_4 hinzu und verseift die Octaacetylcarminsäure. — *Octaacetylcarminsäure*, $C_{38}H_{34}O_{21}$. Mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp. $[\alpha]_D^{18} = +80,55^0$ in Chlf. — *Hexaacetylcarminsäure*, $C_{34}H_{32}O_{19}$. Mit Essigsäureanhydrid ohne Katalysator. Aus A. + W. gelbrote, kugelige Krystallaggregate. L. in Eg., Essigester, Aceton und Chlf., unl. in W. und Lg. Sintert bei 170° unter Zers. zusammen. $[\alpha]_{D\,646}^{15} = +51,6^0$ in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 471—80. 17/4. [4/2.] Würzburg, Chem. Inst. der Univ.) Sonn.

Otto Dimroth, Otto Friedemann und **Hans Kämmerer**, *Die Acetylierung des Oxyanthrachinons und über Anthradichinone.* In Anthrachinonderivaten werden allgemein die α-ständigen Hydroxylgruppen sehr viel träger acetyliert als die β-ständigen; es handelt sich um sehr bedeutende Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine bequeme Methode zur Darst. der β-acetylierten Oxyanthrachinone besteht darin, daß man auf ihre Lsg. in Pyridin die für die Anzahl der β-ständigen Hydroxylgruppen berechnete Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte einwirken läßt. — Für die Darst. des Chinizarinchinons fanden die Vff. in dem Bleitetraacetat ein sehr bequemes Oxydationsmittel. — Versuche. Acetylierung von *1- und 2-Oxyanthrachinon.* — *2-Acetylpurpurin*, $C_{16}H_{10}O_6$. Orangefarbene Krystalle aus Bzl. F. 172—173°. — *Acetylalizarinbordeaux.* Zinnoberrote Nadeln, zuweilen auch hellrote Krystalle aus Xylol. F. 246—247°. — *2,7-Diacetyloxyanthrapurpurin*, $C_{18}H_{12}O_8$. Orangefarbene Nadeln aus Eg. F. 224—225°. Ll. in Essigester. — *Chinizarinchinon* (*1,4,9,10-Anthradichinon*). Man oxydiert mit Bleisuperoxyd oder bequemer mit Bleitetraacetat. Läßt sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren. — *3-Brom-1,4,9,10-anthradichinon*, krystallisiert aus Bzl. in strohgelben, flachen Nadeln. Das *2,3-Dibrom-1,4,9,10-anthradichinon* bildet, aus 60 Tln. Nitrobenzol krystallisiert, gelbgrüne, sechsseitige Blättchen, die sich bei 300° rot färben, ohne zu schmelzen. Swl. in allen Lösungsmitteln. — *2-Acetylpurpurinchinon*, $C_{16}H_8O_6$. Grünstichig strohgelbe, feine Nadeln aus Nitrobenzol. Schwerer l. in Eg. und A., swl. in Ä. und Lg. F. 167—168°. — *1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon.* Aus Purpurinchinon nach dem Thieleschen Verf. F. 205°. — *Dichinon aus Diacetyloxyanthrachinon.* Mit Bleitetraacetat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 481—87. 17/4. [4/2.] Würzburg, Chem. Inst. der Univ.) Sonn.

Kiemud Behari Sen und **Praphulla Chandra Ghosh**, *Phloroacetophenon.* Die Vff. haben versucht, die Synthese des *Phloroacetophenons* auf dem üblichem Wege durch Erhitzen von Phloroglucin mit Eg. und $ZnCl_2$ auszuführen. Hierbei entsteht aber zunächst ein Prod. von doppeltem Mol.-Gew., ein Pyranderivat (I.),

das NENCKIs Resacetein ähnelt und durch Kochen mit Natronlauge in 2 Mol. Phloroacetophenon (II.) zerlegt wird.



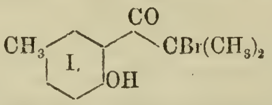


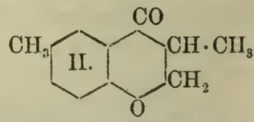
Experimentelles. *5,7-Dihydroxy-2-o,o,p-trihydroxyphenyl-4-methylen-1,4-benzopyran*, $C_{16}H_{12}O_6$, H_2O (I.). Aus Phloroglucin beim Kochen mit der gleichen Menge Eg. und $1^1/_2$ Tln. $ZnCl_2$ (15 Min.). Gelbe Nadeln. Bei 290° noch nicht geschm., l. in A., l. in Kalilauge rosafarbig, mit Fluorescenz. — *Acetylverb.*, $C_{26}H_{22}O_{11}$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. wenig Pyridin. Krystalle aus verd. Eg. F. 80°. Zers. sich gegen 90°. — *Phloroacetophenon*, $C_8H_8O_4$ (II.). Aus vorstehendem Pyran beim Kochen mit 10%ig. Natronlauge. Fast farblose Krystalle aus A. mit verd. Salzsäure. F. 284—285°. Hellgelb l. in KOH. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$. Krystalle aus verd. A. F. 237—240°. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 61—63. Januar 1920. [31/7. 1919.] Bengal, India. Dacca and Presidency College.) POSNER.

Karl v. Auwers und **Elisabeth Lämmerhirt**, *Reduktion und Spaltung halogenierter Ketone durch tertiäre Basen.* *α-Bromisobutyro-p-kresol* (I.) wird durch sd. Dimethyl- oder Diäthylanilin in *3,6 Dimethylchromanon* (II.) verwandelt, indem primär ein ungesättigtes Keton entsteht. *α Brom-n-butyro-p kresol* und *α-Bromisovalero-p-kresol* liefern bei gleicher Behandlung kein Chromanon oder Cumaranon, sondern werden glatt zu den bromfreien Stammkörpern reduziert. Überhaupt werden in *α*-Stellung chlorierte oder bromierte Ketone, die sich von Bzl. oder p-Kresol ableiten, durch Kochen mit Dialkylanilinen in der Regel zu den Stammketonen reduziert. Daß die Isobutyroderivate mehr oder weniger von dieser Regel abweichen, erklärt sich daraus, daß diese Verbb. mit besonderer Leichtigkeit Halogenwasserstoff in der Seitenkette abspalten. Auffälliger ist, daß *Chloraceto-p-kresol* nicht wie die Homologen reduziert, sondern in das zugehörige *4-Methylcumaranon* neben etwas *Aceto-p-kresol* verwandelt wird. Vermutlich hängt diese Ausnahmestellung mit sterischen Verhältnissen zusammen. Für die Regel selbst fehlt bisher eine befriedigende Erklärung. Zur Trennung u. Identifizierung der Reaktionsprodd. wird folgendes bemerkt: Für den Nachweis kleiner Mengen eines Cumaranons neben monocyclischem Ketophenol oder umgekehrt wird in alkoh. Lsg. mit salzsaurem *p-Nitrophenylhydrazin* gekocht. Die Cumaranone werden dabei meist in die swl. Dinitroosazone von Diketonen übergeführt, während die Ketophenole zll. Nitrophenylhydrazone liefern. Ebenso kann man feststellen, ob in einem alkaliunl. Prod. ein Cumaranon oder ein Chromanon vorliegt, denn die Chromanone geben mit diesem Reagens nur ll. Monoderivate. Gemische von Ketophenolen u. Chromanonen werden zweckmäßig mit *Semicarbazid* behandelt, denn die Semicarbazone der Ketophenole sind ll. in verd., wss. Alkali, die Abkömmlinge der Chromanone sind dagegen alkaliunl., doch muß man das Semicarbazid tagelang bei mäßig erhöhter Temp. einwirken lassen. Die bei der Kondensation von Phenoläthern mit Säurechloriden nach FRIEDEL-CRAFTS entstehenden Gemische der Ketophenole u. ihrer Äther lassen sich nach der Methode von CLAISEN dadurch trennen, daß man die Phenole aus der Lsg. in PAe. mit wss., methylalkoh. Kalilauge auszieht.

Wie *α-Bromisobutyro-p-kresol* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2335; C. **1914**. II. 986) werden auch die *α-Chlorderivate des o-Propio-*, *o-Butyro-* und *o-Isovalero-p-kresols* durch sd. Pyridin in p-Kresotinsäure übergeführt. Auch hydroxylfreie, halogenierte Ketone lassen sich in gleicher Weise spalten; so liefern *α-Brom-n-butyro-* und *α-Bromisobutyrophenon* beim Kochen mit Pyridin etwas Benzoesäure. Eine Verb. mit ungesättigter Seitenkette scheint bei dieser Rk. als Zwischenprod. nicht

zu entstehen, denn *Isobutenyl-p-kresylketon* ist gegen sd. Pyridin völlig beständig. Chinolin wirkt nicht wie Pyridin. So liefert α-Chlorisovalero-p-kresol beim Kochen mit Chinolin keine Kresotinsäure, wohl aber etwas Trimethylchromanon.





Versuche. *p-Nitrophenylhydrazon des Aceto-p-kresols*, $C_{15}H_{15}O_3N_3$. Orangerote Nädelchen aus Aceton + A. F. 245—246°, swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *o-α-Chlorpropio-p-kresol* liefert mit sd. Diäthylanilin hauptsächlich *o-Propio-p-kresol* neben wenig *1,4 Dimethylcumaranon*. — *o-α-Chlor-n-butyro-p-kresol* liefert mit sd. Diäthylanilin viel *Butyro-p-kresol* neben wenig *2,6-Dimethylchromanon*. — *o-Butyro-p-kresol*, $C_{11}H_{14}O_2$, entsteht auch aus Buttersäure-p-kresolester mit $AlCl_3$. Prismen aus Methylalkohol. F. 33—34°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $FeCl_3$ gibt blauviolette Färbung. — Na-Salz, wl. in Lauge. — *Buttersäure-p-kresolester*. Aus Buttersäure, p Kresol und $POCl_3$. Dickes, farbloses Öl. Kp. 241—244°. — *Semicarbazon des o-Butyro-p-kresols*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$. Nadeln. F. 188—189°, ll. in h. Eg. und A., swl. in Ä., Bzl. u. PAe. — *o-α-Chlorisovalero-p-kresol* liefert mit sd. Diäthylanilin oder Dimethylanilin nur *o-Isovalero-p-kresol*, $C_{12}H_{16}O_2$. Entsteht auch aus Isovalerylchlorid und p-Kresolmethyläther mit $AlCl_3$. Öl. $Kp._{21}$ 151°. $D.^{20}{}_4$ 1,024—1,028. $n_D{}^{20}$ = 1,5313—1,5320. $E\Sigma$ für α = +1,17, für γ—α = +105%. $FeCl_3$ färbt die wss., alkoh. Lsg. violett. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}O_2N_3$. Nadeln oder Prismen aus A. F. 200—202°, bei schnellem Erhitzen 203—204°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{21}O_3N_3$. Sterne von orangeroten Nadeln aus A. F. 136—137°, wl. in Bzn. — *α-Brom n-butyrophenon*, $C_{10}H_{11}OBr$. Aus Bzl., α-Brom-n-butyrylbromid u. $AlCl_3$ in CS_2. Farbloses, leicht fl. Öl. $Kp._{14}$ 145 bis 147°. $D.^{20}{}_4$ 1,364. $n_D{}^{20}$ = 1,5622. $E\Sigma$ für α = +0,63, für γ—α = +40%. Liefert beim Kochen mit Diäthylanilin *Butyrophenon*, das auch aus Butyrylchlorid und Bzl. mit $AlCl_3$ entsteht, Öl, $Kp._{20}$ 122—127°, *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_3N_3$. Orangerote Nadeln aus A., F. 161,5—162,5°. — *α-Bromisobutyrophenon*, $C_{10}H_{11}OBr$. Aus Bzl. α-Bromisobutyrylbromid und $AlCl_3$ in CS_2. Schwach gelb gefärbtes Öl. $Kp._{17}$ 135—137°. $D.^{20}{}_4$ 1,355. $n_D{}^{20}$ = 1,5567. $E\Sigma$ für α = +0,60, für γ—α = +35%. Liefert beim Kochen mit Diäthylanilin anscheinend ein Gemisch von Isopropyl- und Isopropenylphenylketon. — *Symm. m-Xylenolmethyläther* liefert mit α-Bromisobutyrylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 als Hauptprod. *1,1,3,5-Tetramethylcumaranon* (F. 41—42°), das an anderer Stelle beschrieben werden soll, und daneben *o-Isobutyryl-symm.-m-xylenol*, Prismen aus PAe. F. 93—94°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 428—43. 13/3. [28/1.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

J. G. F. Druce, *Die Darstellung von organischen Stanno- und Stannichloriden.* Teil II. *Salze der aromatischen Amine.* (Teil I: Chem. News **118**. 1; C. **1919**. III. 42.) (Zum Teil bereits nach Journ. Chem. Soc. London **113**. 715; C. **1919**. II. 826 mitgeteilt.) *Anilinstannochloride*, $C_6H_7N \cdot HSnCl_3 + H_2O$, gelbe Prismen aus einer Lsg. von 10 g C_6H_7N und 17,5 g $SnCl_2$ in 220 ccm verd. HCl, F. 105° (Zers.), ll. in h. W. unter Hydrolyse. — $C_6H_7N \cdot H_2SnCl_4$, aus 9,3 g C_6H_7N und 11,3 g $SnCl_2$ in 150 ccm verd. HCl, weiße Tafeln, F. 160°, zers. sich bei 219°. — *Anilinstannichlorid* (vgl. Chem. News **117**. 346; C. **1919**. III. 190). — *o-Toluidinstannichlorid*, $(C_7H_9N)_3 \cdot H_3SnCl_7 + 2H_2O$, aus 4,3 g C_7H_9N und 3,5 g $SnCl_4$ in 80 ccm verd. HCl, Krystalle, F. 92°. — *p-Toluidinstannochlorid*, $(C_7H_9N)_2 \cdot H_2SnCl_4$, farblose Krystalle, F. 239°. — *p-Toluidinstannichlorid*, $(C_7H_9N)_2 \cdot H_2SnCl_6 + H_2O$, rötliche Prismen, F. 298° (Zers.), ll. in k. W. — *Dimethylanilinstannochlorid*, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SnCl_4$, farbloses Krystallpulver, F. 87°, wird in k. W. bald hydro-

lysiert. — *Dimethylanilinstannichlorid*, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, farblose Prismen, F. 116°, zers. sich bei etwa 124°, wird durch sd. W. hydrolysiert. — *Pyridinstannochlorid*, $C_5H_5N \cdot SnCl_2 \cdot 3HCl$, weiße Krystalle, F. 115°. — *Pyridinstannichlorid*, $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, farblose Oktaeder, F. 305°. — *Chinolinstannochlorid*, $C_9H_7N \cdot HSnCl_3$, weiße Nadeln, F. 127°. — *Chinolinstannichlorid*, $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, weiße Krystalle, F. 259°. (Chem. News **118**. 87—91. 21/2. 1919.) Franz.

Marston Taylor Bogert und **George Scatchard**, *Untersuchungen über Chinazoline. Teil XXXIV. Die Synthese einiger Nitro- und Aminobenzoylenharnstoffe, sowie verwandter Verbindungen.* (Teil XXXIII, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1606; C. **1916**. II. 1189.) Im Anschluß an die vorhergehende Arbeit sind die Herst. sowie die Eigenschaften von *Benzoylenharnstoff* und der Derivate (6-Nitro-, 6,8-Dinitro-, 6,8-Diamino-, 3-Monomethyl- und 1,3-Dimethyl) untersucht. Bei der Methylierung sind von Abt (Journ. f. prakt. Ch. [2] **39**. 143) abweichende Resultate erhalten. *Dichlor-* u. *Dimethyoxychinazolin* sind in reinerer Form als bisher erhalten. *5-Nitroanthranilsäure* und das Acetylderivat sind eingehend untersucht und die bestehenden Widersprüche in der Literatur aufgeklärt. Die Struktur von *6-Nitrochinazolin* ist festgestellt. Die Verwendbarkeit einiger Chinazoline als Indicatoren ist geprüft.

Experimenteller Teil. *o-Uraminobenzoesäure* (*o-Ureidobenzoesäure*), $C_8H_8O_3N_2 = H_2NCONHC_6H_4COOH$. 27 g Anthranilsäure werden mit 20 ccm (ber. 16 ccm) konz. HCl versetzt, mit h. W. auf 1 l aufgefüllt, Lsg. unter Rühren mit 20 g (ber. 16 g) Kaliumisocyanat in 50 g W. versetzt u. am nächsten Tage filtriert. Aus Methylalkohol oder A. farblose Nadeln, Zers.-Punkt 171—172° (korr.) unter B. von Benzoylenharnstoff. Mit Alkalien und Säuren wird die gleiche Umwandlung erreicht. Unl. in Lg., swl. in W., CCl_4, CS_2 und k. Toluol; etwas mehr l. in Chlf., Bzl. und h. Toluol, wl. in Ä., ll. in Methylalkohol, A., Aceton und Essigäther; h. W. zersetzt die Verb. — *Methylester*, $C_9H_{10}O_3N_2$. B. entsprechend aus 20 g Methylanthranilat, in Eg. Aus Methylalkohol weiße Nadeln, F. 177—177,5° (korr.) (unter Zers.). Die Löslichkeiten sind ähnliche wie die der freien Säure. Über den F. oder mit W. erhitzt, tritt unter B. von Benzoylenharnstoff Geruch von Methylanthranilat u. Methylsalicylat auf. Der Benzoylenharnstoff resultiert auch durch Einwirkung von Alkalien. — *Benzoylenharnstoff* (*2,4-Diketotetrahydrochinazolin*), $C_8H_6O_2N_2 = \overline{NHCONHC_6H_4CO}$. Die höchsten Ausbeuten bei der Herst. aus Anthranilsäure u. Harnstoff betragen 46%, während die Verb. aus o Uraminobenzoesäure mit konz. wss. Alkalien nahezu quantitativ erhalten werden kann. Aus W. oder verd. Eg. farblose Nadeln, aus Eg. kleine Platten vom F. 353—354° (korr.). Die Verb. sublimiert bei hohen Tempp. unzersetzt. Die Löslichkeit im Liter W. bei 23° beträgt 0,000741 Mol. (0,129 g). Swl. in A., Amylalkohol u. CCl_4. Na-Salz, $C_8H_5O_2N_2Na$. Weiße Nadeln, im Liter W. lösen sich bei 23° 7,967 g. — *6-Nitrobenzoylenharnstoff*, $C_8H_5O_4N_3 = \overline{NHCOC_6H_3(NO_2)NHCO}$. 20 g Benzoylenharnstoff werden in 200 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, mit 5,4 g rauch. HNO_3 (D. 1,5) langsam versetzt und nach 1-stdg. Abkühlen auf Eis gegossen. Reinigung über das Na-Salz. Aus 50%ig. Eg. grünlichgelbe Prismen vom Zers.-Punkt 330—331° (korr.). Wl. in h. Methylalkohol und h. Eg., swl. in h. W., A., Essigäther, Aceton, Ä. und Toluol; unl. in Chlf, CCl_4, CS_2, Lg. und Bzl. Die gleiche Verb. resultiert durch Erhitzen von 1 g Methyldinitrouraminobenzoat in 20 ccm W. nach der Sättigung mit NH_3 im Druckrohr 4 Stdn. auf 100°. Nach der Vertreibung des NH_3 auf dem Wasserbade wird mit 60 ccm W. verdünnt und mit heißer Eg. angesäuert. — Na-Salz. Grünlichgelbe Nadeln. Die weiße Lsg. ist gelb, mit CO_2 tritt Ausfällung ein, beim Erhitzen Verteerung ohne Explosion. 100 ccm h. W. lösen 0,240 g. Die Farbenentw. verd. Lsgg. ist zu schwach, um das Salz als Indicator benutzen zu können. —

6,8-Dinitrobenzoylenharnstoff, $C_8H_4O_6N_4$ = $NHCOC_6H_2(NO_2)_2NHCO$. B. durch Nitrieren der Mononitroverb. Mit Natronkalk gemischt, resultiert eine leuchtendrote Färbung, die durch Feuchtigkeit orange gefärbt wird. Beim Erhitzen explodiert das Gemisch unter NH_3-Entw. u. Verteerung. Beim Kochen mit Alkali tritt Zers. ein. Das wasserfreie Mononatriumsalz ist orange gefärbt, beim Erhitzen tritt Rotfärbung, dann Explosion ein. Das K- u. NH_4-Salz (letzteres zers. sich ohne Explosion) ähneln in ihren Eisenschaften dem Na-Salz. — *6,8-Diaminobenzoylenharnstoff*, $C_8H_8O_2N_4$. B. durch Reduktion der vorst. Verb. mit $SnCl_2$ in HCl. Das *Hydrochlorid* bildet rötliche Prismen. Mit NH_3 resultiert das freie Diamin. Aus frisch dest. W., welches wenig NH_3 enthält, lange, dunkelgelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 335° (korr.). Swl. in h. W., unl. in k. W. und den üblichen Lösungsmitteln. In Alkali und NH_3 wl. Die alkal. Lsg. färbt sich rot unter Ausscheidung eines violetten Nd., der beim Trocknen schwarz wird und unl. ist. In verd. Säuren resultiert eine purpurne Lsg. Beim Dest. mit Natronkalk tritt Zers. ein.

2,4-Dichlorchinazolin, $C_8H_4N_2Cl_2$ = $N:CClC_6H_4N:CCl$. B. nach Gabriel u. Colman (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3559; C. **1905**. II. 1681) aus Benzoylenharnstoff, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid. Ausbeute 82%. Weiße Blätter (aus Bzl.), F. 119,5°. Abt (l. c.) gibt den F. zu 115° an. — *2,4-Dimethoxychinazolin*. B. aus der vorst. Verb. nach Bogert und May (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 512; C. **1909**. I. 1936). Durch Dest. mit Dampf u. Umkrystallisation gereinigt, weiße Nadeln, F. 74°. — *1,3-Dimethylbenzoylenharnstoff*, $C_9H_{10}N_2O_2$ = $CH_3NCOC_6H_4N(CH_3)CO$. B. nach Bogert und May (l. c.) Aus 50%ig. A., weiße Nadeln, F. 167—168° (korr.), nach dem zur Hydrolyse vorhandenen Methoxyderivats mit konz. HCl gekocht ist. Mit Dampf ist die Verb. wenig flüchtig. Vierstündiges Kochen mit rauch. HNO_3 und konz. H_2SO_4 greift die Verb. nicht an. — *3-Methylbenzoylenharnstoff*. 8 g Benzoylenharnstoff u. 2 g NaOH werden in 250 ccm warmem 50%ig. Methylalkohol gelöst, nach Zusatz von 8 g (ber. 7 g) CH_3J wird 3 Stdn. gekocht. Die erhaltenen Krystalle löst man in 150 ccm 0,7 mol. NaOH-Lsg., filtriert und fällt mit Eg. aus. Aus A. weiße Nadeln, F. 230—233° (korr.). Vierstündiges Kochen mit rauch. HNO_3 und konz. H_2SO_4 greift die Verb. nicht an. — *5-Nitro-2-nitrouraminobenzoesäure* (*Dinitro-o-uraminobenzoesäure*), $C_8H_6O_7N_4$ = $(O_2N)^2NHCONHC_6H_3(NO_2)^5COOH^1$. 60 ccm rauch. HNO_3 (D. 1,5) frei von nitrosen Gasen, wird bei —5 bis —10° langsam mit 7,5 g o-Uraminobenzoesäuren versetzt. Man läßt 4 Stdn unter 0° stehen und gießt dann auf 500 g Eis. Die Trennung von der durch Einw. des W. entstandenen 5-Nitroanthranilsäure erfolgt durch Behandeln mit Tierkohle in wasserfreiem Aceton und Umkrystallisieren aus diesem. Schwachgrünlichgelbe Platten vom Zers.-Punkt 256—258° (korr.). Mehr oder weniger ll. in Methylalkohol, A., Aceton, Essigäther und Eg. Unl. in Ä., Bzl., Toluol, Lg., Chlf., CCl_4 u. CS_2. Aus Eg. flache Prismen vom Zers.-Punkt 255—260° (korr.). — *Methylester*, $C_9H_8O_7N_4$. In 80 ccm rauch. HNO_3 werden wie bei vorst. Verb. 10 g Methyl-o-uraminobenzoat gegeben. Aus A. schwach grünlichgelbe, rhombische Platten. Zers.-Punkt 184—185° (korr.) zu gelben Krystallen, die bei 217—233° (korr.) schmelzen. Unl. in Chlf., CCl_4, Aceton und k. W.; swl. in Lg. und Bzl.; in Methylalkohol, A., Eg., Essigäther und Toluol mehr oder weniger ll. Beim Kochen mit W. tritt Hydrolyse in Methyl-5-nitroanthranilat ein. Mit konz. wss. Ammoniak resultiert 6-Nitrobenzoylenharnstoff. — *5-Nitro-2-acetaminobenzoesäure* (*5-Nitroacetanthranilsäure*), $C_9H_8O_5N_2$ = $(CH_3)^2CONHC_6H_3(NO_2)^5(COOH)^1$. 5-Nitro-2-acetaminotoluol durch Acetylierung aus 5-Nitro-2-toluidin (vgl. Bogert u. Cook, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1451; C. **1906**. II. 1766) erhalten, wird mit $KMnO_4$ oxydiert. Aus W. hellgelbe Prismen vom F. 218° (korr.). — Ba-Salz, gelbe Haare oder flache Prismen; wl. in k. W., ll. in h. W. — Ca-Salz, Nadeln. — Ferrisalz,

dunkelschokoladenfarbener, gelatinöser Nd., l. in h. W., beim Abkühlen amorph ausfallend. — Cuprisalz. Aus W. feine, grüne Haare, l. in NH_4OH. — Die über diese Säure in der Literatur sich findenden Widersprüche sind durch Wiederholung der Verss. und Reinigung der Reaktionsprodd. aufgeklärt (vgl. Rupe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1097; C. **97**. II. 285; Ullmann u. Uzbachian, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1797; C. **1903**. II. 283, und Baly, Tuck und Marsden, Journ. Chem. Soc. London **97**. 1502; C. **1910**. I. 1701). — *5-Nitro-2-aminobenzoesäure* (*5-Nitroanthranilsäure*). B. durch Hydrolyse der vorstehenden Acetylverb. mit konz. HCl. Aus A. gelbe Blätter; aus W. oder verd. A. gelbe Nadeln. Zers.-Punkt 278° (korr.). Die Löslichkeit bei 18° in 1 l ist folgende: W. 1,0 g, Eg. 3,0 g, Eg. + Essigäther (1 : 1) 4,0 g, Ä. 7,0 g, Essigäther 7,5 g, A. 14,0 g, h. Eg. 15—20 g. Das Na-, K- und NH_4-Salz in W. wl., ll. in h. W., alle drei Salze bilden feine, orangebraune Nadeln. — *Methylester*, $C_8H_8O_4N_2$. B. durch Veresterung der Säure. Aus wenig verd. A. gelbe Nadeln mit grünlicher Färbung. F. 168° (korr.) swl. in k. W., mehr oder weniger ll. in den anderen Lösungsmitteln. Mit Dampf unter teilweiser Zers. langsam flüchtig; unzersetzt sublimierbar. — *6-Nitro-4-chinazolin*, $C_8H_5O_3N_3$ = $\overline{NHCOC_6H_3(NO_2)N : CH}$. 10 g 5-Nitroanthranilsäure werden mit 10 g Formamid (ber. 2 g) 6 Stdn. auf 150—170° erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wird mit 40 ccm k. W. extrahiert u. der Rückstand aus 50%ig. Eg. umkrystallisiert. Hellbraune Prismen, F. 283—285° (korr.). Aus alkal. Lsg. mit Eg. ausgefällt, F. 286—287° (korr.). Die von Bogert und Geiger (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 524; C. **1912**. I. 1782.) durch direkte Nitrierung von 4-Chinazolin erhaltene Verb. ist identisch mit 6-Nitro-4-chinazolin. Die Verb., sowie 6-Nitro-2-methyl-4-chinazolin erwiesen sich zur Verwendung als Indicatoren ungeeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2052—69. Dez. [15/9.] 1919. New-York, Columbia Univ. Chem. Lab.) Steinhorst.

Walter A. Jacobs und **Michael Heidelberger**, *Synthesen in der Cinchoninreihe. Teil II. Quaternäre Salze.* (Teil I vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 818; C. **1919**. III. 312.) Es ist eine Reihe von Verss. angestellt zur Herst. chemotherapeutisch wirksamer Verbb., wie es *Äthylhydrocuprein* gegen Pneumokokken ist. Die bakteriologischen und biologischen Resultate werden von Martha Wollstein a. a. O. veröffentlicht. Es sind die mit Methylchloriden, Benzylchloriden, sowie den Chloracetylderivaten des NH_3, der niederen aliphatischen Amine und Benzylamin erhaltenen quaternären Salze der Alkaloide beschrieben. Die Herst. der Salze mit den Chloracetylderivaten der aliphatischen und aromatischen Amine erfolgt durch 5—7-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen in trockenem Aceton.

Quaternäre Salze des Cinchonins. *Cinchoninmethylchlorid*, $C_{20}H_{25}ON_2Cl \cdot H_2O$. B. aus Cinchoninmethyljodid und frischem AgCl durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus W. rhombische Krystalle. Zersetzungspunkt 270°, ll. in Methylalkohol und A., wl. in W., unl. in Aceton. In W. $[\alpha]_D^{20,5} = +225,1°$, c = 1,482. Schwach bitter schmeckend. — *Cinchoninbenzylchlorid*, $C_{26}H_{29}ON_2Cl$. Äquimolekulare Mengen des Alkaloids und Benzylchlorid werden zwei Wochen in Aceton auf dem Wasserbade gekocht, kleine Stäbe. F. (unter Zers.) bei 280°, l. in h. W. und A., swl. in h. Aceton, Chlf., k. W. und k. A. $[\alpha]_D^{22} = +164,8°$, c = 0,716 (in W.). — *Cinchoninjodacetamid*, $C_{21}H_{26}O_2N_3J \cdot 2H_2O = C_{19}H_{22}ON_2 \cdot JCH_2CONH_2$. 15 g Cinchonin in h. A. werden mit 9,3 g Jodacetamid versetzt und im Vakuum eingeengt. Aus W. Platten und prismatische Nadeln. Zersetzungspunkt bei 190°, sll. in Methylalkohol und A., ll. in h. W., wl. in k. W. — *Cinchoninchloracetamid*, $C_{21}H_{26}O_2N_3Cl \cdot 2H_2O$, aus dem Jodid und AgCl. Aus wenig W. Plättchen vom F. 110—120°. Das Anhydrid schm. bei 195°, $[\alpha]_D^{25} = +174,2°$, c = 1,163 (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in Aceton.

Quaternäre Salze des Cinchonidins. *Cinchonidinmethylchlorid*,

$C_{20}H_{25}ON_2Cl \cdot H_2O$. B. aus dem Jodid und AgCl. Aus A. mit Ä. ausgefällt kleine Nadeln. Zersetzungspunkt 232—233°, $[\alpha]_D^{22} = -142{,}7°$; c = 1,489 (in W.), ll. in k. W., Methylalkohol, A. u. Chlf., swl. in trockenem Aceton. — *Cinchonidinchloracetamid*, $C_{21}H_{26}O_2N_2Cl = C_{19}H_{22}ON_2 \cdot ClCH_2CON_2$. Das aus dem Alkaloid u. Jodacetamid in Chlf. erhaltene Prod. wird mit AgCl behandelt. Aus absol. A. + Ä. weiße amorphe M., F. bei 190°, $[\alpha]_D^{22,5} = -112{,}5°$, c = 1,422 (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf. unter trockenem Aceton wird eine gummiartige M. gebildet.

Quaternäre Salze des Chinins. *Chininmethylchlorid*, $C_{21}H_{27}O_2N_2Cl \cdot 2H_2O$. Aus dem Jodid, aus absol. A. Nadeln. F. 196—198°, $[\alpha]_D^{20} = -211{,}7°$, c = 0,655 (in W.), swl. in k. W., ll. in h. W. u. A., sll. in Methylalkohol. — *Chininbenzylchlorid*, $C_{27}H_{31}O_2N_2Cl \cdot H_2O$. Aus absol. A. gelbe, rhombische Prismen, F. 183—188°, $[\alpha]_D^{22} = -230{,}5°$, c = 1,479 (in W.). Die Verb. schmeckt bitter, l. in k. W., Methylalkohol, A. und Aceton, wl. in Essigäther, swl. in Chlf. — *Chininjodacetamid*, $C_{22}H_{28}O_3N_3J \cdot 1{,}5H_2O$. Rhombische Krystalle, aus W. Prismen, ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Aceton und h. W., wl. in k. W. F. 175—180°, $[\alpha]_D^{23} = -152{,}2°$, c = 1,009 (in W.). — *Chininchloracetamid*, $C_{22}H_{28}O_3N_3Cl$. Aus absol. A. amorphe M. F. 190°, $[\alpha]_D^{25} = -159{,}6°$, c = 1,473 (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in Aceton. Beim Kochen mit Alkali wird NH_3 gebildet. — *Chininchloracetanilid*, $C_{28}H_{32}O_3N_3Cl$. Aus absol. A. + Ä., hygroskopische Nadeln. F. (unter Zers.) 224—225°, $[\alpha]_D^{23,5} = -131{,}5°$, c = 1,046 (in absol. A.). — *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{32}O_3N_3Cl \cdot HCl$. Nadeln. F. 204—206° (unter Zers.). Die Verb. besitzt einen scharfen, bitteren Geschmack, l. in W., gegen Lackmus ist die Lsg. sauer, gegen Kongorot nicht, sll. in Methylalkohol, wl. in absol. A. und Chlf., swl. in Aceton. Mit überschüssigem Alkali ergibt die wss. Lsg. einen amorphen Nd. — *Nitrat*, $C_{28}H_{32}O_3N_3Cl \cdot HNO_3$. Perlmutterartige Plättchen vom Zersetzungspunkt 201—203°, l. in W., unl. in Ggw. von HNO_3, ll. in h. W., wl. in Methylalkohol u. A., swl. in h. Aceton u. Chlf. — *Chinin-p-chloracetylamidophenol*, $C_{28}H_{32}O_4N_3Cl \cdot 1{,}5H_2O = C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot ClCH_2CONHC_6H_4(OH)p$, rötliche Nadeln, F. 205°, ll. in Methylalkohol und A., swl. in k. Aceton, unter Chlf. wird ein Gummi gebildet. — *Chinin-o-chloracetylamidobenzamid*, $C_{29}H_{33}O_4N_4Cl \cdot 3{,}5H_2O = C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot ClCH_2CO \cdot NHC_6H_4CONH_2$ (o). Aus absol. A. lohfarbene Rhomben, F. 178—179°, $[\alpha]_D^{23} = -164{,}4°$, c = 0,979 (in absol. A.), l. in Chlf., swl. in k. A., ll. in h. A., unl. in h. Bzl. Eine Lsg. in verd. Säuren ergibt mit überschüssigem NaOH eine gummiartige M.

Quaternäre Salze des Chinidins. *Chinidinmethylchlorid*, $C_{21}H_{27}O_2N_2Cl \cdot H_2O$. Aus dem Jodid, aus absol. A. Aggregate von Prismen, F. 250—251° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{21} = +253{,}1°$, c = 1,505 (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. u. Chlf., unl. in Aceton u. Bzl. — *Chinidinbenzylchlorid*, $C_{27}H_{31}O_2N_2Cl \cdot 2H_2O$. Aus Aceton hellgelbe, haarartige Nadeln vom F. 180° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{21,5} = +219{,}9°$, c = 0,632 (in W.), l. in W. — *Chinidinjodacetamid*, $C_{22}H_{28}O_2N_3J \cdot 1{,}5H_2O$. Aus W. Rosetten langer, schmaler Platten, F. 190°, $[\alpha]_D^{22,5} = +166{,}2°$, c = 1,008 (in absol. A.), ll. in h. W., wl. in k. W., l. in Aceton, A., Methylalkohol und Chlf. — *Chinidinchloracetamid*, $C_{22}H_{28}O_3N_3Cl \cdot H_2O$. Aus W. prismatische Nadeln, F. bei 205° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{22} = +207{,}2°$, c = 1,031 (in W.), l. in k. W. und A., ll. in Methylalkohol, swl. in Chlf. u. Aceton. — *Chinidinjodacetylharnstoff*, $C_{23}H_{29}O_4N_4J \cdot 3H_2O$. Aus W. Rosetten kleiner Platten, F. 170—175°, swl. in k. W. und Bzl., ll. in h. W., l. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton. — *Jodacetylharnstoff*, $C_3H_5O_2N_2J = JCH_2CONHCONH_2$. B. aus der entsprechenden Chlorverb. u. NaJ in Aceton. Aus 50%ig. A. flache Prismen vom F. 182—184° (unter Zers.), l. in k. Methylalkohol, wl. in k. A., ll. in der Wärme, l. in verd. Alkalien. — *Chinidinchloracetylharnstoff*, $C_{23}H_{29}O_4N_4Cl \cdot 3{,}5H_2O$. Aus wenig W. Rosetten von Spießen.

F. 176—178°, $[\alpha]_D^{26,5} = +170,9°$, c = 1,325 (in W.), ll. in W., A. u. Methylalkohol, wl. in Aceton und Chlf., swl. in Bzl.

Quaternäre Salze des Hydrochinins. *Hydrochininmethyljodid*, $C_{21}H_{29}O_2N_2J$. Aus absol. A. hellgelbe Prismen. F. 233—235° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{20,5} = -107,6°$, c = 0,855 (in absol. A.), wl. in k. W., l. in A., ll. in Methylalkohol und W. HESSE (LIEBIGS Ann. **241**. 275) gibt den F. zu 218° an. — *Hydrochininmethylchlorid*, $C_{21}H_{29}O_2N_2Cl$. Aus W. Ballen haarartiger Nadeln vom F. 172—173°, $[\alpha]_D^{21,5} = -162,9°$, c = 1,470 (in W.), ll. in Methylalkohol u. A., wl. in Aceton. — *Hydrochininbenzylchlorid*, $C_{27}H_{33}O_2N_2Cl \cdot H_2O$. Aus W. Rhomben und Prismen, F. 202—203,5° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -196,9°$, c = 0,787 (in W.), ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in Aceton, swl. in h. Bzl. Die wss. Lsg. besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Lsgg. in verd. H_2SO_4 oder HNO_3 fluorescieren im Gegensatz zu der Lsg. in HCl. — *Hydrochininjodacetamid*, $C_{22}H_{30}O_3N_3J \cdot 2,5\,H_2O$. Aus W. prismatische Nadeln vom F. 185°, $[\alpha]_D^{23,6} = -121,5°$, c = 0,976 (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., trockenem Aceton und Bzl. — *Hydrochininchloracetamid*, $C_{22}H_{30}O_3N_3Cl$. Weiße, amorphe M. vom F. 195°, $[\alpha]_D^{23} = -129,1°$, c = 0,852 (in W.), sll. in Aceton und Chlf., ll. in k. W. — *Hydrochininchloracetmethylamid*, $C_{23}H_{32}O_3N_3Cl$. F. bei 200°, ll. in Methylalkohol, A., Aceton, Chlf., Bzl. und W. — *Hydrochininchloracetäthylamid*, $C_{24}H_{34}O_3N_3Cl$, F. 160°. — *Hydrochininchloracetdimethylamid*, $C_{24}H_{34}O_3N_3Cl$. Amorphes Salz vom F. bei 200°. — *Hydrochininchloracetdiäthylamid*, $C_{26}H_{38}O_3N_3Cl$. Aus Chlf. + Lg. kleine Prismen vom F. (unter Zers.) 209—210°, $[\alpha]_D^{27,5} = -84,8°$, c = 0,854 (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in k. Aceton, unl. in Bzl. Die Verb. besitzt einen scharfen bitteren Geschmack. — *Hydrochininchloracetylbenzylamin*, $C_{29}H_{34}O_3N_3Cl$. Aus käuflichem Butylalkohol empfindliche, glänzende Nadeln vom F. 197—198°, $[\alpha]_D^{23} = -42,5°$, c = 0,670 (in W.), l. in W., ll. in Methylalkohol, A. und Chlf. Eine verd. wss. Lsg. gibt mit NaOH einen Nd. — *Hydrochininchloracetanilid*, $C_{28}H_{34}O_3N_3Cl \cdot 3\,H_2O$. Aus 50%ig. A. Rosetten empfindlicher Nadeln. F. 210°, $[\alpha]_D^{24} = -95,9°$, c = 0,824 (in absol. A.). Das Hydrat ist swl. in k. W., l. in h. W., wl. in k. 50%ig. A. In 10%ig. wss. HCl l., das *Hydrochlorid* fällt bald in Form von Scheiben kleiner Nadeln aus. — *Hydrochininacetaniliddinitrat*, $C_{28}H_{34}O_3N_3 \cdot NO_3 \cdot HNO_3 \cdot 2\,H_2O = C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot O_3N \cdot CH_2CONHC_6H_5 \cdot HNO_3$. Aus der wss. Lsg. der vorst. Verb. und HNO_3. Lange, empfindliche Nadeln vom F. 145—150°, ll. in Methylalkohol, A. und Aceton, wl. in Chlf., unl. in h. Bzl., swl. in k. W., in h. W. mit grünlichgelber Farbe l. — *Hydrochinin-m-nitrochloracetanilid*, $C_{28}H_{33}O_5N_4Cl \cdot 2\,H_2O$. Aus 25%ig., dann 50%ig. A. kleine hellgraue Nadeln. F. (unter Zers.) 195—200°, l. in Methylalkohol, A., Aceton, Chlf. und Essigäther, swl. in k. Bzl. und k. W., ll. in h. Bzl., wl. in h. W. Die wss. Lsg. wird auf Zusatz von wss. NaOH leuchtend gelb. — *Hydrochinin-m-chloracetylaminoacetanilid*, $C_{30}H_{37}O_4N_4Cl \cdot 3\,H_2O = C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot ClCH_2CONHC_6H_4NHCOCH_3$ (m). Farblose, radial angeordnete MM. kleiner Nadeln. F. 205—210°, ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in h. Aceton, Bzl. u. Essigäther. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminoacetanilid*, $C_{30}H_{37}O_4N_4Cl \cdot 3\,H_2O$. Aus W. Rosetten und Scheiben empfindlicher seidiger Nadeln. F. 205°, ll. in Methylalkohol, A., Aceton u. Chlf., wl. in h. Bzl. u. Essigäther. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminodimethylanilin*, $C_{30}H_{39}O_3N_4Cl = C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot ClCH_2CONH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ (p). Aus 50%ig. A. Aggregate kleiner cremefarbener Nadeln. F. (unter Zers.) 200°, $[\alpha]_D = -82,9°$, c = 1,037 (in absol. A.). Ll. in Methylalkohol, A., Aceton und Chlf., swl. in k. W., l. in h. W. Die wss. Lsg. ergibt mit $FeCl_3$ eine bräunliche Rosafärbung. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminodiäthylanilin*, $C_{32}H_{43}O_3N_4Cl$. Aus h. Essigäther Scheiben empfindlicher Nadeln. F. 190—195°, $[\alpha]_D^{20} = -80,5°$, c = 1,118 (absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Aceton, Chlf., Bzl. und h. Essigäther, wl. in k. Essigäther, swl. in k. W., l. in w. W. Mit $FeCl_3$ in W. resultiert

eine Lackfärbung. — *Hydrochinin-o-chloracetylaminophenol*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot 1,5H_2O$. Aus h. absol. A. + Ä. Rosetten langer flacher Plättchen. F. (unter Zers.) 185°, sll. in Methylalkohol, weniger ll. in absol. A. und Aceton, swl. in k. W., l. in h. W. In alkal. Suspension tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *Hydrochinin-m-chloracetylaminophenol*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot 3H_2O$. Aus viel 50%ig. A Kremefarbene Aggregate mkr. Blättchen, F. 205°. $[\alpha]_D^{21}$ = —115,7°, c = 0,800 (in absol. A.), ll. in absol. A., h. 50%ig. A. und Methylalkohol, swl. in h. Aceton u. k. W. — *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 4,5H_2O$. Aus h. W., welches wenig HCl enthält, kremefarbene, prismatische Nadeln. Das Anhydrid ist schwach schwefelgelb und schmilzt bei 200°, ll. in Methylalkohol und A., unl. in Aceton u. überschüssigem verd. Alkali, mit diazotierter Sulfanilsäure tritt Kupplung ein. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminophenolhydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 4,5H_2O$. Aus warmem W. unter Zusatz von konz. HCl kremefarbene Nadeln. Mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. tritt Dunkelgraufärbung ein, F. 196—197°, l. in A. und Methylalkohol, unl. in Chlf. u. Aceton. — *Hydrochinin-4-chloracetylaminobrenzcatechinhydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_5N_3Cl \cdot HCl \cdot 4,5H_2O$ = $C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot Cl \cdot CH_2CONHC_6H_3(OH)_2 \cdot HCl$(3,4). Schwachgelbe Nadeln vom F. 196—198° zu einem Gel, bei weiterem Erhitzen tritt Zers. ein. In W. l. mit $FeCl_3$ Olivgrünfärbung, die in Gelbbraun umschlägt. L. in Methylalkohol, wl. in absol. A., unl. in Aceton u. Chlf. — *Hydrochininchloracetyl-o-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl$. Aus Butylalkohol Nadeln, F. bei 185°, $[\alpha]_D^{32}$ = —72,5°, c = 0,904 (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton, wl. in Bzl., l. in W. mit konz. H_2SO_4 tritt Gelbfärbung ein. — *Hydrochininchloracetyl-m-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot 3H_2O$. Aus A. + Ä. Radiale Aggregate empfindlicher Nadeln, F. bei 190°, $[\alpha]_D^{23}$ = —102,9°, c = 1,292 (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Aceton, Bzl. und h. W. — *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$, bildet gelbe, rhombische Krystalle vom F. 170—171°, ll. in Methylalkohol und Chlf., wl. in absol. A., swl. in h. Aceton. Beim Erwärmen auf 80° wird HCl abgespalten. — *Hydrochininchloracetyl-p-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl$. Aus Aceton + Lg. radial angeordnete empfindliche Nadeln, F. 190°, $[\alpha]_D^{20}$ = —93,9°, c = 1,128, (in absol. A.), sll. in Methylalkohol, A. und Chlf., ll. in Aceton, swl. in Ä., k. W. und Bzl. In konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe l. — Das *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl$, gelbe, hexagonale prismatische Platten vom Zersetzungspunkt 190°, wl. in k. absol. A., ll. in der Wärme sowie in Methylalkohol. Die wss. Lsg. schäumt leicht. — *Hydrochininchloracetyl-o-phenetidin*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot 2,5H_2O$ = $C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot ClCH_2CO$ $NH \cdot C_6H_4OC_2H_5$ (o.). Aus W. Rosetten und Scheiben empfindlicher Nadeln, F. 170 bis 172°, ll. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton, swl. in Ä. — *Hydrochininchloracetyl-m-phenetidinhydrochlorid*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$. Citronengelbe, rhombische, hygroskopische Krystalle vom F. 173—174°, ll. in W., Chlf. u. h. Aceton, wl. in k. absol. A., l. in der Wärme. — *Hydrochininchloracetyl-p-phenetidin*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot 2,5H_2O$. Aus W. Scheiben empfindlicher Nadeln, F. 210°, $[\alpha]_D^{27,5}$ = —89,1°, c = 1,033 (in 95%ig. A.), sll. in absol. A., Aceton, Chlf. und Bzl., swl. in Ä. In konz. H_2SO_4 mit strohgelber Farbe l. — *Hydrochinin-4-chloracetylaminoguajacol*, $C_{29}H_{36}O_5N_3Cl \cdot 2H_2O$ = $C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot$(4,5)(HO)(CH_3O)$C_6H_3NHCOCH_2Cl$. Empfindliche, verfilzte, fast farblose Nadeln, F. 215°. Mit $FeCl_3$ resultiert in W. eine orangene Färbung, ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in h. Aceton, unl. in h. Bzl. Mit schwach grünlichgelber Farbe in konz. H_2SO_4 l. — *Hydrochinin-3,4-methylendioxychloracetanilid*, $C_{29}H_{34}O_5N_3Cl \cdot H_2O$ = $C_{20}H_{26}O_2N_2$(3,4)$CH_2O_2C_6H_3NHCO \cdot CH_2Cl$. Aus Methyläthylketon Scheiben langer empfindlicher Nadeln, F. 185°, ll. in Methylalkohol, A., h. W. u. Chlf., wl. in Aceton. Mit konz. H_2SO_4 resultiert eine citronengelbe Färbung. — *Hydrochinin-3,4-dimethoxychloracetanilid*, $C_{30}H_{38}O_5N_3Cl$. Aus Aceton + Lg. haarartige Nadeln und diamantförmige Platten, F. (unter Zers.) 205 bis 210°, ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in Aceton, swl. in k. W., l. in h.

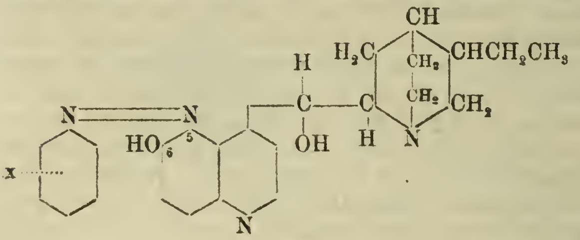
W. In konz. H_2SO_4 u. verd. HCl mit gelber Farbe l. — *Hydrochinin-m-chloracetylaminobenzolsulfonamid*, $C_{28}H_{35}O_5N_4ClS = C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot ClCH_2CONHC_6H_4SO_2NH_2$(m.). Aus Methylalkohol schwach rötliche, glänzende, hexagonale Plättchen vom Zersetzungspunkt 200—205°, l. in h. W. und verd. Alkalien und verd. Säuren, wl. in k. Methylalkohol und A., leichter l. in der Wärme, wl. in Aceton, unl. in h. Chlf.

Quaternäre Salze des Hydrochinidins. *Hydrochinidinchloracetamid*, $C_{22}H_{30}O_3N_3Cl \cdot 5H_2O$. Aus wenig W., kleine Blättchen, F. (unter Zers.) 210°, $[\alpha]_D^{26} = +179,9°$, c = 1,078 (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A., Chlf. u. Aceton, wl. in Bzl. — *Hydrochinidin-p-chloracetylaminophenol*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl$. Aus h. absol. A. + Ä., Rosetten empfindlicher Nadeln, F. 285°, swl. in h. W., unl. in Chlf. und Aceton, l. in absol. A., ll. in Methylalkohol. — Das *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet schwachgelbe, kleine Prismen, die in feuchter Luft zerfließen, F. (unter Zers.) 245—250°, l. in Methylalkohol, wl. in abs. A., unl. in Chlf. und Aceton. — *Hydrochinidinchloracetyl-p-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl$. Aus 25%ig. A. Rosetten flacher, kremefarbener Prismen, F. (unter Zers.) 260—265°, l. in Chlf. und Methylalkohol, wl. in absol. A., ll. beim Erwärmen, swl. in h. W. und Aceton. In Chlf. optisch inaktiv (c = 1,019). — Das *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet gelbe, perlmutterartige, rundliche Schuppen, F. (unter Zers.) 196—200°, ll. in W., A. u. Methylalkohol, wl. in Chlf., swl. in Aceton.

Quaternäre Salze des Hydrocupreins. *Hydrocupreinchloracetanilidhydrochlorid*, $C_{27}H_{32}O_3N_3Cl \cdot HCl$. B. über das Jodid, gelbe M. von Sphäroiden mkr. Nadeln, F. (unter Zers.) 213—214°, ll. in Methylalkohol, sl. in k. W. und absol. A., unl. in Chlf. u. Aceton. — *Hydrocupreinchloracetyl-p-anisidinhydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl$. B. aus 3,3 g Hydrocuprein, 2 g NaJ (wasserfrei) u. 2 g Chloracetyl-p-anisidin durch 1-stdg. Kochen in Aceton. Radiale MM. kleiner schwachgelber Nadeln, F. 210°, ll. in W., Methylalkohol, h. absol. A. und Chlf., l. in absol. A. Die wss. Lsg. ergibt mit $FeCl_3$ eine schwache Braunfärbung.

Quaternäre Salze des Äthylhydrocupreins. *Äthylhydrocupreinmethylchlorid*, $C_{22}H_{31}O_2N_2Cl \cdot 2,5H_2O$. B. aus dem Jodid. Aus W. seidige Nadeln. F. 198 bis 199°, $[\alpha]_D^{24} = -176,7°$, c = 0,651 (in W.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf., wl. in Aceton. — *Äthylhydrocupreinjodacetamid*, $C_{23}H_{32}O_3N_3J \cdot 3H_2O$. Aus W. Rosetten von Nadeln und langer, schmaler Platten, F. 185°; $[\alpha]_D^{26} = -115,4°$, c = 0,910 (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton. — *Äthylhydrocupreinchloracetamid*, $C_{23}H_{32}O_3N_3Cl \cdot 3H_2O$. Aus W. hellgelbe Aggregate langer, schmaler Platten, F. 195°, $[\alpha]_D^{23} = -114,8°$, c = 1,124 (in W.), ll. in absol. A. — *Äthylhydrocuprein-p-chloracetylaminophenol*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot H_2O$. Aus Methyläthylketon Rosetten empfindlicher Nadeln, F. 178—182°, $[\alpha]_D^{24} = -71,8°$, c = 0,844 (in absol. A.), ll. in absol. A., swl. in W. und Aceton, wl. in Chlf. — Das *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet Rosetten empfindlicher Nadeln, F. 196—197°, ll. in W., Methylalkohol u. A., unl. in Aceton. — *Äthylhydrocupreinchloracetyl-p-anisidin*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot 1,5H_2O$. Aus Methyläthylketon, dann aus W., empfindliche haarfeine Nadeln, F. 200°, $[\alpha]_D^{25} = -69,0°$, c = 1,574 (in absol. A.), ll. in A., Methylalkohol, Chlf., langsam in Aceton, swl. in W. Mit konz. H_2SO_4 tritt hellgelbe Färbung ein. — Das *Hydrochlorid*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet prismatische Nadeln, F. (unter Zers.) 204—205°, ll. in A. und Methylalkohol, wl. in W. unter Hydrolyse. — *Äthylhydrocupreinchloracetyl-p-phenetidin*, $C_{31}H_{40}O_4N_3Cl \cdot 1,5H_2O$. Aus h. W. wollige M. empfindlicher Nadeln, F. (unter geringer Zers.) 210°, $[\alpha]_D^{25,6} = -75,25°$, c = 0,917 (in 95%ig. A.), sll. in Chlf., ll. in Methylalkohol und A., l. in Aceton, swl. in h. W. — Das *Hydrochlorid*, $C_{31}H_{40}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet Aggregate dicker Platten mit spitzen Enden, F. (unter Zers.) 208°, langsam in W. l., ll. in absol. A. u. Chlf., swl. in Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2090—2120. Dez. [1/10.] 1919. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research, Lab.) STEINHORST.

Michael Heidelberger und **Walter A. Jacobs**, *Synthesen in der Cinchoninreihe.* Teil III. *Über Azofarbstoffe, die sich von Hydrocuprein und Hydrocupreidin ableiten.* (Teil II. vgl. Jacobs und Heidelberger, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2090; vorst. Ref.) Die Arbeit ist bereits im Juni 1919 der New York Section of the Am. Chem. Soc. vorgelegt, erst später erhielten Vff. Kenntnis von der Arbeit von Giemsa und Halberkann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 906; C. **1919**. III. 52), die über Azocinchoninverbb. berichtet, aber nur eine der in dieser Arbeit beschriebenen Verbb.: Das p-Sulfophenylazohydrocuprein enthält. *Hydrocuprein* und *Hydrocupreidin* verhalten sich als Phenole und ergeben mit diazotierten aromatischen Aminen gut definierte *Azofarbstoffe.* Es ist anzunehmen, daß die 5-Stellung (ana) des Chinolinkerns (s. nebenst. Formel) die Stelle des Eintrittes der Azogruppe ist, da dies die einzige Stellung ist, die die üblichen Regeln für die Substitution eines 6-Oxychinolinderivats rechtfertigt.



Giemsa und Halberkann (loc. cit.) kommen zu dem gleichen Ergebnis. Die Phenyl- und Tolylfarbstoffe, sowie diejenigen mit m-Substituenten des Benzolringes ergeben in verd. Säuren orangene bis orangenrote Lsgg., Seide wird orange verschiedener Tönung gefärbt, o- und p-Alkoxygruppen vertiefen die Farben gegen Rot, die aus Naphthylaminen erhaltenen Farbstoffe färben Seide tiefrot. Die erhaltenen Substanzen haben die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle zu färben. Die Farbstoffe geben klare, tiefrote bis purpurrote Lsgg. in A. bei Zusatz von n. NaOH. Viele der Verbb. besitzen starke, bakterientötende Eigenschaften, über die (a. a. O.) von Martha Wolstein berichtet wird.

Versuchsteil. Das allgemeine Herstellungsverf. ist folgendes: Die aromatischen Amine werden in verd. HCl, die 4 Äquivalente der Säure enthält, diazotiert. Die Lsg. wird dann langsam zu einer stark gerührten Lsg. des Alkaloids in verd. NaOH gegeben. Die Menge Alkali beträgt 6 Äquivalente, d. h. zwei überschüssige auf die vorhandene HCl bezogen. Das Vol. der alkal. Lsg. beträgt 100—150 ccm für 3,1 g (0,01 Mol.) der Base, die Temp. 10—15°. Der Farbstoff fällt in den meisten Fällen als flockiger Nd. aus und wird vervollständigt durch Zusatz von NH_4Cl. Zur Reinigung wird mit sehr verd. HCl verrieben, filtriert und mit NH_3 ausgefällt.

I. Von Hydrocuprein abgeleitete Farbstoffe. *Phenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{28}O_2N_4$. Orangerotes, amorphes, ll. Pulver. F. 130°. In 2%ig. Alkali mit kirschroter Farbe l. In konz. H_2SO_4 mit tief orangebrauner Farbe l. — *Phenylazohydrocupreinhydrochlorid*, $C_{25}H_{28}O_2N_4 \cdot 2HCl \cdot 4H_2O$. Aus wenig 10%ig. HCl dunkelrote Nadeln. F. 181—183° (unter Zers.). Ll. in k. W., A., Methylalkohol und Chlf. Unl. in Ä. und h. Bzl., swl. in h. Aceton. Wss. Lsgg. werden durch Zinnchlorür unter B. von Anilinhydrochlorid und Aminohydrocupreinhydrochlorid leicht zers. — *o-Tolylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_2N_4$. Aus h. A. tiefrote, sphäroidale MM. mkr. Krystalle, die von 110—130° zu einem Teer schm. Ll. in h. Methylalkohol und A., wl. bei 0°. Sll. in Chlf. und Bzl., wl. in Aceton. In konz. H_2SO_4 mit orangenroter Farbe l., teilweise l. in h., 5%ig. NaOH mit kirschroter Farbe. — *m-Tolylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_2N_4$. Orangerotes, ll., amorphes Pulver. In h., n. NaOH mit dunkelroter Farbe l. F. 125—130°. — Das *Dihydrochlorid*, $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot 2HCl \cdot 1,5H_2O$, rote Krystalle, Zers.-Punkt 195°. Sll. in Methylalkohol, weniger l. in absol. A. Swl. in Aceton u. Chlf., l. in h. Chlf. In W. mit rötlich orangener

Farbe l. — *p-Tolylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_2N_4$. Aus h. Amylalkohol orangenrote Blättchen. F. 202—205°. Wl. in k., absol. Methylalkohol, A. und Aceton, ll. in der Wärme, sowie in Chlf. und Toluol. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist leuchtendrot, in verd. Säuren orangenrot.

α-Naphthylazohydrocuprein, $C_{29}H_{30}O_2N_4$. Aus Aceton kupferfarbene Plättchen. Aus A. tief kastanienbraune Platten mit Bronzeglanz, die zu einem dunkel purpurroten Pulver vom F. 146—149° zerfallen. L. in h. A. u. Aceton, ll. in k. Methylalkohol und Bzl., sll. in Chlf., swl. in Ä. und h., verd. NaOH. In konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe l., in verd. HCl mit leuchtend roter Farbe l. — *β-Naphthylazohydrocuprein*, $C_{29}H_{30}O_2N_4$. Aus h. Amylalkohol scharlachrote Nadeln vom Zers.-Punkt 240—244°. In verd. HCl mit leuchtend orangenroter Farbe l., in H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe l. L. in Chlf., swl. in A., Aceton und Bzl., unl. in h., verd. NaOH. — *Diphenyl-p-bisazohydrocuprein*, $C_{50}H_{54}O_4N_8$. Zur B. werden 1,4 g Benzidin in h. W., welches 13 g konz. HCl enthält, gel. und mit 1,5 g $NaNO_2$ diazotiert. Die Lsg. wird mit 4,5 g Hydrocuprein in 180 ccm n. NaOH, die auf 300 ccm verd. sind, diazotiert. Aus Pyridin, vorsichtig mit W. ausgefällt, purpurbraunes Pulver. F. über 204°. Zers.-Punkt bei 220°. Ll. in Chlf., wl. in absol. A. und Bzl., swl. in Ä. In verd. Säuren mit tief purpurroter Farbe l., in h., n. NaOH teilweise mit dunkelroter Farbe l. In konz. H_2SO_4 intensiv tiefblau l. — *m-Nitrophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{27}O_4N_5$. 2,1 g m-Nitranilin werden in 25,4 g h., konz. HCl (1 : 1) gel. und unter 10° diazotiert. Die Lsg. gibt man zu einer Lsg. von 4,5 g Alkaloid in 200 ccm n. NaOH + 100 ccm W., die 14,3 g $NaHCO_3$ enthalten bei 10—15°. Aus A. Aggregate roter Plättchen mit orangenem Glanz. F. 150,5 bis 151,5°. In konz. H_2SO_4, sowie verd. Säuren orangenrot l., mit h., n. NaOH tiefrote Lsg. Ll. in h. Methylalkohol und A., wl. in der Kälte, l. in Aceton, Bzl. und Chlf. — *p-Nitrophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{27}O_4N_5$. Aus Butylalkohol braunrote Platten und Prismen. F. (unter Zers.) 220°. In konz. H_2SO_4 u. verd. Säuren orangerot l., in h., n. NaOH tief purpurfarben l. Wl. in h. A. und Aceton, l. in h. Methylalkohol und h. Bzl., wl. in k. Bzl. Sll. in Chlf.

m-Acetaminophenylazohydrocuprein, $C_{27}H_{31}O_3N_5$. Tief kastanienfarbenes, amorphes Pulver mit grünlichem Reflex. F. 155—180°. In verd. HCl mit tiefroter, in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe l. In Methylalkohol und A. unter B. roter Lsgg. zum Teil l., wl. in Aceton, ll. in Chlf. Die Lsg. in verd. NaOH ist tief purpurfarben. — *m-Uraminophenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_6$. Amorphes Pulver. F. (unter Zers.) 165—185°. In verd. HCl orangenrote Lsg., in verd. Alkali kirschrote Lsg. In konz. H_2SO_4 tief orangenbraune Lsg. Ll. in Methylalkohol, wl. in A., Aceton u. Chlf., swl. in W. — *p-Aminophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{29}O_2N_5$. Purpurbraune, amorphe Flocken vom F. 155—165°. Wl. in k. W. mit purpurner Farbe, ll. in h. W. mit braunroter Farbe, in konz. H_2SO_4 orangebraune Lsg. Ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in k. Bzl. — *p-Acetaminophenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{31}O_3N_5 \cdot 1{,}5H_2O$. Tief kastanienfarbige, mkr. Rhomben. F. 158—162°. Ll. in Methylalkohol, A. und Aceton, wl. in Bzl., mit verd. NaOH purpurrote Lsg., mit konz. H_2SO_4 orangenrote Lsg. — *p-Uraminophenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_6$. Tief kastanienbraune Rhomben. F. 190°. In A. und Methylalkohol zum Teil l. Wl. in h. Aceton und Chlf., in konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe l. In verd. Alkali mit purpurroter Farbe l., in verd. Säuren mit roter Farbe l. — *p-Oxyphenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{28}O_3N_4 \cdot 0{,}5\,C_4H_9OH$. Aus h. Butylalkohol durch Ausfällen mit Ä. + Lg. Tief kastanienbraune Sphäroide mkr. Nadeln. F. 150—160°. Ll. in Methylalkohol und A. Wl. in Aceton, l. in der Hitze. In konz. H_2SO_4 mit intensiv roter, in verd. HCl mit leuchtend roter Farbe und in verd. NaOH mit kirschroter Farbe l. Das *Dihydrochlorid* bildet empfindliche rote Nadeln.

p-Benzoyloxyphenylazohydrocupreindihydrochlorid, $C_{32}H_{32}O_4N_4 \cdot 2HCl \cdot 2{,}5H_2O$.

Kleine, orangene Nadeln. Zers.-Punkt 185—195°; ll. in W. und Methylalkohol, l. in A. und Chlf., swl. in h. Aceton. In konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe l. — *2-Methoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Dunkelrotes, amorphes Pulver, F. 160°, ll. in A., Aceton und Bzl., wl. in Ä. In konz. H_2SO_4 mit intensiv purpurroter Farbe l., in h. 5%ig. NaOH kirschrot löslich. — *3-Methoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Aus Butylalkohol dunkelrote Rhomben mit Goldglanz, F. 188—190°. Mit alkoh. n.-NaOH tiefrote, mit verd. Säuren orangerote, mit konz. H_2SO_4 tiefbraune Lsg., ll. in k. Chlf. und h. Bzl., wl. in k. Bzl., swl. in k. Methylalkohol, A. und Aceton, leichter löslich beim Kochen. — *4-Methoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Aus Amylalkohol tiefrote Platten. F. (unter Zers.) 213—215°. In Chlf. leichter l. als in den anderen Lösungsmitteln, ll. in h. Bzl. und Amylalkohol, wl. in der Kälte. Mit verd. Säuren leuchtend rote und mit konz. H_2SO_4 tief purpurne Lsg., die bald in Tiefrot mit purpurner Fluorescenz übergeht. — *2-Äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_3N_4$. Scharlachfarbenenes, amorphes Pulver, F. 135 bis 140°. In Lg. leichter l. als in den übrigen Lösungsmitteln. Mit verd. HCl leuchtend rote, mit konz. H_2SO_4 tief purpurrote Lsg. — *2-Äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_3N_4$. Orangerotes Pulver, in Lg. und Ä. weniger l. als in den anderen Lösungsmitteln. Mit HCl tief orangerote, mit konz. H_2SO_4 tief braunrote Lsg., F. 125°. — *4-Äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_3N_4$. Aus A. leuchtend rotes Krystallpulver, F. 156—161°. Mit verd. HCl leuchtend rote, mit h. verd. NaOH purpurrote Lsg., desgleichen mit konz. H_2SO_4. Mit Ausnahme von Lg. ll. — *3,4-Methylendioxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{28}O_4N_4$. Aus h. Aceton tief kastanienbraune Mikrokrystalle, F. 177—184°. Mit konz. H_2SO_4 tiefblaue, mit verd. Säuren tiefrote Lg., mit alkoh. n. NaOH tiefrote Lsg.; ll. in k. Chlf., l. in k. Methylalkohol, A. u. Bzl., ll. in der Wärme. — *3,4-Dimethoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_4N_4$. Rotes, amorphes Pulver, F. bei 180°. Mit verd. Säuren leuchtendrote, mit verd. Alkali kirschrote, mit konz. H_2SO_4 rotviolette Lsg. Mit Ausnahme von Lg. ll. — *3-Methoxy-4-äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{28}H_{34}O_4N_4$. Aus Aceton tiefrotes Pulver, F. 135°. Mit Ausnahme von Lg. ll. Mit verd. Alkali kirschrote, mit verd. Säuren tiefrote, mit konz. H_2SO_4 intensiv violette Lsg. — *4-Methoxy-5-äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{28}H_{34}O_4N_4$. Dunkelrote, amorphe M. Mit verd. Säuren tiefrote, mit konz. H_2SO_4 tiefviolette Lsg. In Lg. u. Ä. weniger ll. als in den übrigen Lösungsmitteln. F. 120°. — *3,4-Dimethoxy-6-carboxyphenylazohydrocuprein*, $C_{28}H_{32}O_6N_4$. B. aus 6-Aminoveratrinsäure, tiefkastanienbraunes Pulver. F. (unter Zers.) 236°. Wl. in den üblichen Lösungsmitteln. Mit verd. HCl kirschrote, mit konz. H_2SO_4 tiefviolette Lsg.

6-Aminoveratinsäure, $C_9H_{11}O_4N$. B. durch Reduktion des aus Methylveratrinat und HNO_3 erhaltenen Nitroprodd. mit $SnCl_2$ in methylalkoh. HCl und Verseifung. Aus Essigäther dicke Platten, in W. swl., in Aceton leichter l. als in den üblichen Lösungsmitteln, F. 186°. Mit $FeCl_3$ in W. indigoblaue Färbung. — *O-Phenylykollsäure-p-azohydrocuprein*, $C_{27}H_{30}O_5N_4 \cdot 4H_2O$ = p-$HO_2C \cdot H_2C \cdot O \cdot C_6H_4N : NC_{19}H_{23}O_2N_2$. B. aus p-Aminophenoxyessigsäure. Aus 50%ig. A. leuchtend rote Nadeln. F. (unter Zers.) 199—200°. Ll. in Chlf. und Aceton; wl. in Methylalkohol und A. Mit konz. H_2SO_4 tiefrote Lsg. — *m-Carboxamidophenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{29}O_3N_5$ = m-$H_2NOCC_6H_4N : NC_{19}H_{23}O_2N_2$. Amorphes Pulver, Zers.-Punkt 195°, ll. in A., wl. in Chlf., Aceton u. Bzl. Mit n. NaOH tiefrote Lsg. Das *Dihydrochlorid* bildet flache, orangerote, mkr. Nadeln. — *p-Sulfophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{28}O_5N_4S \cdot 3H_2O$. Aus dem scharlachroten *Na-Salz*, $C_{25}H_{27}O_5N_4S \cdot 3,5H_2O$, leuchtend orangebraune Blättchen. Aus 50%ig. A. rote Prismen. F. (unter Zers.) 252°. Mit konz. H_2SO_4 orangerote Lsg.; l. in Methylalkohol, wl. in A. und Chlf. — *m-Sulfoamidophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{29}O_4N_5S$ = m-$H_2NO_2SC_6H_4N : N \cdot C_{19}H_{23}O_2N_2$. Orangebraune, amorphe M., F. 190°. Mit konz. H_2SO_4 orangerote, mit verd. Säure orangene, mit verd. NaOH

tief kirschrote Lsg. — *p-Sulfoaminophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{29}O_4N_5S$. Orangebraune, amorphe M., F. 190°. Mit konz. H_2SO_4 orangebraune, mit verd. Säuren orangerote und mit verd. Alkali tief kirschrote Lsg., ll. in A., wl. in Bzl. — *Chinolyl-6-azohydrocuprein*, $C_{28}H_{29}O_2N_5$. Aus Amylalkohol rote Plättchen, F. 232 bis 234°; ll. in Chlf. und h. Amylalkohol, swl. in h. A., Aceton und Bzl. Mit konz. H_2SO_4 rötliche, orangene, mit verd. Säuren orangerote, mit alkoh. Alkali kirschrote Lsg.

II. Azofarbstoffe des Hydrocupreidins. *Phenylazohydrocupreidin*, $C_{25}H_{28}O_2N_4$. Aus A. granatfarbene Rhomben, F. 183—185°; l. in A., Methyl- und Amylalkohol, sowie Aceton, ll. in der Wärme, sowie in Chlf. und Bzl. Mit konz. H_2SO_4 rötlich orangebraune Lsg. — Das *Dihydrochlorid*, $C_{25}H_{28}O_2N_4 \cdot 2HCl \cdot 4H_2O$, orangerote Plättchen, F. 220—221° (unter Zers.); ll. in Methylalkohol, l. in Chlf., swl. in k. absol. A. — *α-Naphthylazohydrocupreidin*, $C_{29}H_{30}O_2N_4$. Aus Amylalkohol tiefrote Nadeln, F. 132—140°, sll. in Chlf. und Bzl., ll. in Aceton, swl. in A. und Methylalkohol, leichter l. in der Wärme mit konz. H_2SO_4 tiefblaue, mit verd. Alkalien tiefrote Lsg. — *p-Nitrophenylazohydrocupreidin*, $C_{25}H_{27}O_4N_5$. Aus A. rote Mikrokrystalle, F. 155—160°; l. in k. Methylalkohol und A., ll. in der Wärme, sll. in Chlf., Aceton und Bzl. Mit konz. H_2SO_4 verd. Säuren und verd. alkoh. Alkalien tief purpurne Lsgg. — *p-Sulfophenylazohydrocupreidin*, $C_{25}H_{28}O_5N_4S \cdot 5{,}5H_2O$. Aus W., dann aus 50%ig. A. orangerote Krystalle. F. (unter Zers.) 247°. Mit konz. H_2SO_4 und verd. Säuren orangene, mit verd. Alkalicarbonaten braunrote, mit verd. Alkalien purpurrote Lsgg.; l. in Methylalkohol, A., Chlf. u. Aceton. — *Phenylazo-6-oxychinolin*, $C_{15}H_{11}ON_3$. Kleine, rote Blättchen, F. 160—161,5°. Die Löslichkeiten u. Farbrkk. sind die gleichen wie mit den entsprechenden Hydrocuprein- u. Hydrocupreidinderivaten erhaltenen (vgl. MATHËUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1642). (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2131—47. Dez. [6/10.] 1919. New York, ROCKEFELLER Inst. für Medical Research Lab.) STEINHORST.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Louis Reverdin, *Experimentelle und beschreibende Untersuchung des Phytoplanktons der Gewässer des Genfer Sees.* Außer rein botanischen Angaben enthält die Arbeit Verss. über die Einw. verschiedener Nährlsgg. und anderer Faktoren auf *Kulturen von Algen* des Genfer Sees. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **1**. 302—45. Juli-August 1919.) KEMPE.

W. B. Bottomley, *Die Wirkung von Stickstoff bindenden Organismen und Nucleinsäurederivaten auf das Pflanzenwachstum.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. **90**. 39; C. **1919**. I. 92.) Ein Zusatz von aus Torf gewonnenen Nucleinsäurederivaten oder von im Autoklaven erhitzter Kulturen Stickstoff bindender Bakterien (Azotobacter chroococcum und Bacillus radicicola) zu Wasserkulturen von Lemna minor, steigert deren Wachstum beträchtlich. Die Aschenbestandteile der Zusatzmittel haben nicht diese Wrkg. Besonders wirksam erwies sich ein Gemisch der Zusatzmittel. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **91**. 83—95. 1/1. 1920. [6/6. 1919.].) KEMPE.

Joseph Samuel Hepburn, E. Quintard St. John und **Frank Morton Jones**, *Die Aufnahme von Nahrungsstoffen und damit zusammenhängende Erscheinungen in den Kannen von Sarraceniaceen.* Der Nectar an den Kannen der untersuchten Sarraceniaceen enthält reduzierenden Zucker. Die Fl. in den Kannen betäubt Insekten und enthält ein proteolytisches Enzym. Offene Kannen mit gefangenen Insekten enthalten Eiweiß zersetzende Bakterien, geschlossene Kannen dagegen nicht. Die Sekretion der Kannenfl. wird durch Zugabe von Nahrungsmitteln be-

einflußt. Nach Zugabe von Säure oder Alkali zu der Kannenfl. wird die ursprüngliche Rk. nach wenig Tagen wieder hergestellt. W., N-Verbb., Phosphate und Lithiumsalze, in die Kannen eingeführt, wurden von den Pflanzen absorbiert. (Journ. Franklin Inst. **189**. 147—84. Februar. Pennsylvania-Univ. Botan. Lab.) KEMPE.

J. Grüß, *Lithogene und normale Verkalkung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 456; C. **1916**. II. 1033.) Beschreibung von Verkalkungen bei Pflanzen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**. 531—43. 25/2. [30/12. 1919.].) RAMMSTEDT.

J. E. Brauer, *Verfahren zur Züchtung von Pilzen, insbesondere Kahmhefen zur Eiweißgewinnung.* Die Pilze werden in Acetaldehyd und dessen Polymerisations- u. Kondensationsprodd., wie Paraldehyd, Aldol, Essigester, Aldehydharz, Aldehydammoniak, gezüchtet unter Beigabe der nötigen Salze u. N-Verbb. Das Verf. hat den Vorteil, daß wertvolle Nähr- u. Futterstoffe, wie Kohlenhydrate, dabei erspart werden. (Neueste Erfindungen **46**. 453—55. Tuchorze.) RÜHLE.

W. Henneberg, *Die Zellgröße und Zellform der untergärigen Bierheferasse „U" unter verschiedenen Züchtungsbedingungen.* Rundliche Formen, soweit nicht Rasseneigentümlichkeit, deuten Wachstumshemmungen an. Längliche Zellen sind die eigentlichen Normalzellen. Die Hefezellen beeinflussen schon bei verhältnismäßig sehr geringer Einsaat in Würzen gegenseitig ungünstig das Vermehrungsvermögen; Ansammlung von A. Selten erreichen die Zellen unter den gewöhnlichen Verhältnissen ihre Maximalgröße. Ahnenzellen sind meist große Zellen, die infolge zahlreicher Sproßnarben keine gleichmäßige Zellform besitzen. Das V. vieler meist sehr kleiner, noch nicht fortpflanzungsfähiger sogenannter Jungzellen deutet auf Hunger, ist daher ein schlechtes Zeichen für Preßhefen. Das Eigentümliche für Hefen ist die Verschiedenheit der Zellgröße. Zellen mit ungewöhnlich viel Glykogen von meist besonderer Form und Größe sind pathologisch. Außer Größe und Form vererben sich auch Krüppelwachstum und Inhaltseigentümlichkeiten. (Wchschr. f. Brauerei **37**. 91—94. 13/3. 103—6. 20/3. 111—14. 27/3. 125—28. 3/4. 132—35. 10/4. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) RAMMSTEDT.

Th. Bokorny, *Naturgeschichtliche Betrachtungen über die Hefe.* (Vgl. Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **59**. 1323; C. **1920**. I. 341.) Zusammenfassende Besprechung älterer und neuerer Arbeiten unter Anführung eigener Verss. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **1920**. 369—70. 19/4. 373—74. 20/4. 381—82. 22/4.) RAMMSTEDT.

G. Linossier, *Die Vitamine und die Pilze.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 381; C. **1919**. III. 57.) Verschiedene Arten niedriger Pilze können bei sonst geeigneten Nährböden der äußeren Zufuhr von Vitaminen entraten, andere nicht ohne Verschlechterung des Wachstums. In den Nährflüssigkeiten, in denen jene Arten gewachsen waren, ließen sich Vitamine nachweisen, um so reichlicher, je unabhängiger das Wachstum der betreffenden Art von Vitaminzufuhr ist. (C. r. soc. de biologie **83**. 346—49. 20/3.*) SPIEGEL.

Albert C. Hunter und **Charles Thom**, *Ein aerober, sporenbildender Bacillus in Salmkonserven.* Systematische Unterss. von 530 Dosen Salmkonserven ergaben 237 nicht sterile Dosen, von denen 224 den gleichen *Bacillus der Mesentericusgruppe* enthielten. Sporenbildend, aerob, grampositiv, beweglich, erzeugt in kohlenhydrathaltigem Medium um seine Kolonie einen dunkelroten Ring. Zers. sehr schnell den Fisch. Die morphologischen, kulturellen und biochemischen Eigenschaften werden näher beschrieben. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 655—57. 1/7. [19/4.] 1919. Washington, D. C. Bureau of Chemistry des Dept. für Landwirtschaft.) GRIMME.

4. Tierphysiologie.

A. Rochaix, *Die Ernährung tierischen Ursprungs.* Fortsetzung früherer Veröffentlichungen (Bull. Sciences Pharmacol. **26**. 413 ff.; C. **1920**. I. 432) über die

Zus. einer zweckmäßigen Ernährung. (Bull. Sciences Pharmacol. **27.** 42—53. Jan. Inst. Bactériologique de Lyon et de Sud-Est.) Manz.

C. F. Langworthy und **H. J. Deuel**, *Die Wirkung des Mahlens auf die Verdaulichkeit von Grahammehl.* Je feiner ein kleiehaltiges Mehl gemahlen ist, um so vollständiger wird es ausgenutzt. (Proc. National Acad. Sc. Washington **5.** 514—17. Nov. [14/10.] 1919. Wirtschaftsamt des U. S.-Dep. of Agricult.) Kempe.

Klotz, *Säuglingsernährung mit sauer gewordener Milch.* Bestätigung der Beobachtung von Rietschel (vgl. Münch. med. Wchschr. **67.** 35; C. **1920.** I. 343). (Münch. med. Wchschr. **67.** 372. 26/3. Lübeck.) Borinski.

Cluzet, **Chevalier** und **Kofman**, *Wirkung des Radiums auf das Oxyhämoglobin und die Blutkörperchen.* (Vgl. Chambers u. Russ, Proc. Royal Soc. London, Serie B. **84.** 124; C. **1911.** II. 1156.) Bei Anwendung der üblichen Pt-Hülsen, die α-Strahlen zurückhalten, wurde nach 30 Stdn. Bräunung von Oxyhämoglobinlsg. beobachtet, die bei längerer Bestrahlung sich vertieft. Spektroskopisch wurde nach lediglich mit der benutzten Menge Ra wechselnder Zeit eine leichte Verschiebung des zweiten Absorptionsstreifens nach Blau hin festgestellt, niemals aber Stokessche oder Methämoglobinstreifen. — Menschliche Blutkörperchen wurden nach 36—48 Stdn. bei 37° durch die gleiche Bestrahlungsart völlig gelöst. (C. r. soc. de biologie **83.** 271—72. 6/3.* Lyon, Service de Phys. biolog., Radiol. et Physiothér. de l'Univ.) Spiegel.

Herm. Schwenke, *Vergiftung durch Benzoldampf.* (Vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung **62.** 656; C. **1920.** I. 437.) Bericht über weitere Fälle von Benzolvergiftungen. Reine Benzoldämpfe wirken berauschend, dann betäubend, schließlich tödlich. Rohbenzol- oder Benzolvorlaufdämpfe sind giftiger und betäuben schneller. (Journ. f. Gasbeleuchtung **63.** 142—43. 28/2. Herringen [Kr. Hamm].) Pflücke.

W. Heubner, *Die Erkrankungen durch Kampfgase.* Die verschiedenartigen Wrkgg. der als Kampfmittel verwendeten Gase auf den menschlichen Körper, besonders die Vergiftung durch *Thiodiglykolchlorid* werden beschrieben. (Naturwissenschaften **8.** 247—56. 26/3. Göttingen.) Borinski.

C. H. Bertram Bond, *Nascierender Zustand als eine verstärkende Kraft in der praktischen Heilkunde.* Bei der Behandlung von hartnäckigen Hautkrankheiten erwies sich an Stelle der üblichen Schwefelsalbe etc. die Anwendung von Schwefel in statu nascendi in Form einer wss. Lsg. von Natriumthiosulfat und verd. HCl, die nacheinander auf die Haut aufgetragen werden, von besonderer Wirkung. (Pharmaceutical Journ. **104.** 344. 3/4. [29/3.] Birmingham.) Manz.

R. Höber, *Über die Bedeutung einiger Ionengleichgewichte für die Physiologie und Pathologie.* Vortrag über die Bedeutung der Ionen bei einigen Lebensvorgängen. (Dtsch. med. Wchschr. **46.** 425—28. 15/4. Kiel.) Borinski.

U. Ebbecke, *Chronische Narkosewirkung und rhythmische Reflexe.* Die bei Narkosen beobachteten rhythmischen Bewegungen konnten bei Katzen nach wiederholter Narkose regelmäßig erzielt werden. Es wird angenommen, daß die chronische Einw. von Ä. u. A. eine nervöse Änderung bedingt. Diese erklärt sich als eine Erholung von dem „Schock", den die temporäre chemische Ausschaltung der Oberzentren mit sich bringt, wobei unter Schock das Fehlen der n. tonischen Anregung verstanden wird, d. h. als eine Anpassung an den Ausfall n. übergeordneter Reize. Niedrige Temp. begünstigt die Reflexe und ruft chronische Sehnenreflexe hervor. Abkühlung der Körperoberfläche hat entgegengesetzten Erfolg auf die Reflexe. (Pflügers Arch. d. Physiol. **179.** 73—94. 28/2. 1920. [3/9. 1919.] Göttingen, Physiol. Institut.) Joachimoglu.

F. Koelsch, *Über die Giftigkeit der Pikrinsäure.* Akute oder chronische Erkrankungen sind nirgends beobachtet worden. Nur bei starker Unreinlichkeit oder Staubbildung können vorübergehende Reizerscheinungen, Hautausschläge u. Magen-

drücken auftreten. Gewerbehygienische Sondermaßnahmen sind überflüssig. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **15**. 63—65. 1/3.) ZAHN.

M. L. Crossley, *Enzianviolett, die auswählende, bakterientötende Wirkung. Enzianviolett* ist ein Gemisch von etwa gleichen Teilen *Dextrin* und *Farbstoff*. Der Farbstoff besteht in der Hauptsache aus *Hexamethyl-p-rosanilinhydrochlorid*, erwiesen durch die Reduktion zu Hexamethyl-p-leukanilin und *Pentamethyl-p-rosanilinhydrochlorid*, reduziert zu Pentamethyl-p-leukanilin, neben geringen Mengen der niederen Homologen. Die auswählende bakterientötende Wrkg. des Enzianvioletts ist nicht größer als die der Bestandteile. Die Organismen, die sich gegen Enzianviolett positiv verhalten, sind auch grampositiv, demnach ist die Struktur des Farbstoffs, sowie die des Organismus wichtig für die auswählende Wrkg. Die positiven Organismen fixieren den Farbstoff, weil dieselben Verbb. enthalten, die mit dem Farbstoff neue komplexe Verbb. bilden, als Folge tritt eine Begrenzung, bezw. eine Zerstörung der Zellenaktivität des Organismus ein. Das Überleben des Organismus hängt von dem Grad ab, bis zu welchem die zerstörende Rk. zwischen den Komponenten und dem Farbstoff Platz genommen hat, und ist demnach abhängig von der Menge des Farbstoffs, welchen die Zelle absorbiert hat. Keiner der Farbstoffe ist wirksam gegen Bac. subtilis in Verdünnungen größer als 1 : 100000. Bac. mycoides wird abgetötet durch Malachitgrün in Verdünnungen 1 : 100000, durch Rosanilin 1 : 200000 und durch Enzianviolett, Pentamethyl- und Hexamethyl-p-rosanilinhydrochlorid 1 : 300000. Die basischen N-Gruppen scheinen die reaktiven Gruppen zu sein, die Wrkg. ist verstärkt durch Ersatz von H durch CH_3 in den Aminogruppen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2083—90. Dezember. [25/9.] 1919. Bound Brook. [N. J.].) STEINHORST.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Richard Stephan, *Reticulo-endothelialer Zellapparat und Blutgerinnung.* In einem Falle von Purpura fulminans konnte die lebensgefährliche Blutung durch Röntgentiefenbestrahlung der Milz gestillt werden. Blutverlust und Reizung der Milz bedingen eine länger anhaltende Fermentskonzentrationssteigerung und dadurch eine erhöhte Gerinnungsfähigkeit des Blutes. (Münch. med. Wchschr. **67**. 309—12. 12/3.) JOACHIMOGLU.

J. Bordet, *Untersuchungen über die Gerinnung des Blutes.* (*Gerinnung des Fibrinogens ohne Neubildung von Thrombin.*) (Vgl. C. r. soc. de biologie **82**. 896. 921; C. **1919**. III. 732.) Bewirkt man durch Zusatz einer passenden Menge Thrombin die Gerinnung eines vorher von dessen Muttersubstanzen befreiten Plasmas, so findet man in der verbliebenen Fl. keine Vermehrung von Thrombin oder seinen Muttersubstanzen. (C. r. soc. de biologie **83**. 299—300. 13/3. [28/2.*] Bruxelles, Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

A. Jodlbauer und **F. Haffner**, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide.* 1. Mitteilung. *Hämolyse und Flockung durch Wärme bei verschiedener $H^{\cdot}$-Konzentration.* Das Resistenzmaximum der roten Blutkörperchen gegen Wärme liegt im Neutralpunkt. Die Flockung der Blutkörperchenkolloide durch Wärme erfolgt in einem breiten Bereich beiderseits des Neutralpunktes (11,0—3,0 p_H). Es finden sich 2 Flockenoptima, das eine auf der sauren Seite annähernd bei 3,0 p_H; das andere auf der alkalischen Seite bei 9,5 p_H. Die Wärmehämolyse ist wahrscheinlich ein kolloidchemischer Vorgang. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 121—33. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Parmakol. Inst. der Univ.) JOACHIMOGLU.

A. Jodlbauer und **F. Haffner**, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide.* 2. Mitteilung. *Einfluß von $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ auf Wärmehämolyse bei verschiedener $H^{\cdot}$-Konzentration.* (1. Mitt. vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol.

179. 121; vorst. Ref.) Die Wärmehämolyse wird im Bereich von 11,5—4,4 p_H durch Ca˙˙ gegenüber Na˙ befördert, unterhalb 4,4 p_H gehemmt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 134—39. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Pharmakol. Inst. der Univ.) JOACHIMOGLU.

F. Haffner, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide.* 3. Mitteilung. *Hämolyse und Flockung durch Narkotica bei verschiedener H˙-Konzentration.* Das Resistenzmaximum der roten Blutkörperchen liegt auch bei A. u. Urethan nahe beim Neutralpunkt. In bezug auf ihre Abhängigkeit von der H˙-Konzentration stimmt die Flockung der Blutkörperchenkolloide durch Narkotica vollkommen mit der Wrkg. der Wärme überein. Bei den Narkotica besteht ebenfalls Parallelität von Lyse und Flockung bei verschiedener H˙-Konzentration. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 140—43. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Pharmakol. Inst. der Univ.) JOACHIMOGLU.

F. Haffner, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide.* 4. Mitteilung. *Hämolyse durch Hypotonie bei verschiedener H˙-Konzentration.* (3. Mitt. vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 140; vorst. Ref.) Das Resistenzmaximum der Blutkörperchen gegen Hypotonie liegt bei 9,5 p_H und verhält sich umgekehrt wie die Resistenz gegen Wärme und A. Beim Zusammenwirken von Hypotonie mit Wärme u. A. findet keine Summation der Wrkg. statt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **179**. 144—48. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Pharmakol. Inst. der Univ.) JOACHIMOGLU.

Americo Garibaldi, *Über den Einfluß der Thyroparathyroidektomie (beim Hunde) auf die Bildung natürlicher Antikörper. Bestimmung der heterohämolytischen Kraft des Serums.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 15; C. **1920**. I. 440.) Im Gegensatze zu Angaben von FASSIN, in Übereinstimmung mit solchen von FROUIN wurde eine Steigerung der hämolytischen Kraft im Serum der operierten Hunde festgestellt. (C. r. soc. de biologie **83**. 251—53. 6/3.* Paris, Fac. de Médecine, Lab. de Pathol. exp. et comp.) SPIEGEL.

Tamezo Kabéshima, *Experimentelle Therapie der Keimträger.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1061; C. **1920**. I. 310.) Das nach D'HERELLE erhaltene Bakteriolysat des SHIGAschen Ruhrbacillus erzeugte, bei Kaninchen, die derartige Keime beherbergten, intravenös injiziert, meist Keimfreiheit. Die so behandelten Tiere wiesen meist Cholecystitis oder Pericholecystitis und charakteristische Veränderungen der Galle auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 71—72. 5/1.) SPIEGEL.

Tamézo Kabéshima, *Über ein bakteriolytisches Immunitätsferment, den Mechanismus der infektiösen Immunität des Darmes und die Natur des sogenannten „filtrierbaren bakteriophagen Mikroben" von d'Herelle.* Im Anschlusse an seine früheren Mitteilungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1061. **170**. 71; C. **1920**. I. 310. vorst. Ref.) führt Vf. verschiedene Tatsachen an, die das bakteriolytische Prinzip D'HERELLEs nicht als lebendes Wesen, sondern als eine Art Katalysator anzusehen nötigen. Die scheinbare Vermehrung in den Kulturen der zu zerstörenden Bakterien könnte so erklärt werden, daß jedesmal bei der Autolyse dieser sich unter dem Einflusse des Katalysators eine Art Ferment bildet, das wieder auf die Keime einer neuen Generation als Katalysator wirkt. Für die B. des Katalysators schlägt Vf. folgende Hypothese vor: Sobald die pathogenen Bacillen in das Darmrohr eindringen, reagiert eine gewisse Drüse im Verdauungsapparat unter Sekretion einer Art Katalysator gegen die Bacillen, der sie zu verdauen sucht, wie bei Verdauung eines Nährstoffs. Dieses Ferment, das eine bedeutsame Rolle in der Immunität gegen infektiöse Darmkrankheiten spielt und praktische Dienste als Heil- und Schutzmittel leisten kann, soll als „bakteriolytisches Immunitätsferment" bezeichnet werden. (C. r. soc. de biologie **83**. 219—21. 28/2.*) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über den bakterienfressenden Mikroben.* Widerlegung der Ansicht

von KABESHIMA (C. r. soc. de biologie **83**. 219; vorst. Ref.). Dessen Angabe, daß die aktive Substanz mit Ä. ausgezogen werden könne, beruht auf Irrtum. (C. r. soc. de biologie **83**. 247—49. 6/3.*) SPIEGEL.

A. Paillot, *Die erworbene Immunität bei den Insekten.* Die von CANTACUZÈNE (C. r. soc. de biologie **82**. 1087; C. **1920**. I. 183) bei Crustaceen beobachteten Erscheinungen konnten bei Insekten vom Vf. nie beobachtet werden, wohl aber außer den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 396; C. **1919**. III. 838) festgestellten Immunitätsrkk. ein Fall erworbener humoraler Immunität bei Agrostisraupen durch Behandlung mit Emulsion alter Kulturen von Bac. melolonthae non liquefaciens, die sich in Erscheinungen, wie beim PFEIFFERschen Vers., äußert. (C. r. soc. de biologie **83**. 278—80. 6/3. [23/2.*] Saint-Génis-Laval, Station entomolog. du Sud-Est.) SPIEGEL.

Ch. Porcher, *Die Zurückhaltung der Milch.* Die Zus. der Kuhmilch unterliegt je nach dem Euterviertel, aus dem sie entnommen, und nach der Entnahme zu Beginn oder Ende des Melkens beträchtlichen Schwankungen hinsichtlich des Fettgehaltes und des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz. Stellt man die Entnahme aus einem Viertel während 48 Stdn. ein, so tritt in diesem Viertel, verglichen mit der Produktion der übrigen, eine starke Verminderung der Sekretion, bezw. der Milchmenge und eine Änderung der Zus. ein. Die Menge des Milchzuckers, welcher durch den Harn ausgeschieden wird, u. die Menge der Aschenbestandteile ist verringert; die kryoskopische Konstante hingegen bleibt, da an Stelle des Milchzuckers Chlornatrium aus dem Blutserum übertritt, unverändert. Die Menge der Stickstoffsubstanzen erfährt quantitativ keine merkliche Veränderung, hingegen tritt ein Abbau der Eiweißsubstanz ein, der äußerlich durch die auffallende Durchsichtigkeit der entrahmten Milch erkenntlich ist. (Ann. des Falsifications **12**. 329—43. Nov.-Dez. 1919. Vortrag vor d. Ges. d. chem. Sachverständigen Frankreichs.) MANZ.

F. Bibliographie.

Smith, E. F., JAMES WOODHOUSE, a Pioneer in Chemistry, 1770—1809. Philadelphia 1919. 8. (Doll. 1,50.)

Stock, **A.**, Ultra-Strukturchemie. Leichtverständlicher Bericht. Berlin 1920. 8. 81 SS. mit 17 Figg. Mark 6.

Thebis, **R.**, Handfertigkeitskniffe im Laboratorium. Technische Winke für Unterricht u. Praxis. Leipzig 1919. 8. 72 SS. mit 80 Figg. kart. Mark 2.

Whittaker, **C. M.**, Modern Dyeing Methods. Application of the Coal Tar Dyestuffs. Principles involved and methods employed. New York 1919. 8. (Doll 3.)

Die **Wissenschaft**. Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft u. der Technik, herausgegeben von **E. Wiedemann**. Bd. 12. 2., vermehrte Auflage u. Bd. 64. Braunschweig 1919. 8. mit 17 Figg. Mark 17.

Band 12: **Jäger**, **G.**, Fortschritte der kinetischen Gastheorie. 2. Aufl. IX u. 158 SS. mit 11 Figg. Mark 7. — Bd. 64: **Walden**, **P.**, Optische Umkehrerscheinungen (WALDENsche Umkehrung). VII u. 214 SS. mit 6 Figg. Mark 10.

Witte, **H.**, Essig und Essigersatz. Leitfaden u. Ratgeber über Geschichte, Fabrikation, Bestandteile, Untersuchung usw. Leipzig 1920. gr. 8. VI u. 105 SS. Mark 14.

Schluß der Redaktion: den 24. Mai 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. Nr. 25. (Wiss. Teil.) 23. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Polanyi, *Über absolute Absättigung der zwischen Atomen und Molekülen wirkenden Anziehungskräfte.* Sind F_{AB}, F_A und F_B die Anziehungskräfte, die ein anziehendes Gebilde I auf ein Molekül AB, auf das Atom A u. das Atom B ausübt, u. ist an einer Stelle im Raume $F_{AB} < F_A + F_B$, so sagen wir, daß durch Entstehung des Moleküls AB eine absolute Sättigung jener Attraktionskräfte F_A und F_B eingetreten ist, die vom Gebilde I auf die Atome A und B im freien Zustande eingewirkt hatten. Die so definierte absolute Sättigung der genannten Attraktionskräfte tritt in der Natur tatsächlich auf, wie an der Hand von Absorptionsmessungen nachgewiesen wird. In einem nichtadditiven Kraftfelde, in dem die Potentialungleichung $\varepsilon_{AB} < \varepsilon_A + \varepsilon_B$ zutrifft, ändert sich die Bildungswärme eines Moleküls je nach seiner Lage im Kraftfelde, auch wenn dieses homogen ist. Nichtadditive Kraftfelder können nur von heteropolar gebauten Gebilden ausgehen. Wegen der weiteren und mathematischen Einzelheiten vgl. das Original. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 161—71. 1/4. [23/2.] Karlsruhe i. B.) J. Meyer.

Alfred Lartigue, *Über eine neue Form für die Spektralliniengleichungen.* Die Gleichungen von Balmer, Rydberg, Pickering und Ritz lassen sich in der allgemeinen Form $\frac{10^8}{\lambda} = N_0\left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2}\right)$ wiedergeben, wo λ die Wellenlänge in Angström, N_0 die Rydbergsche Konstante 109700, p eine für jede Serie charakteristische Konstante und $p-q$ eine ganze Zahl ist. Vf. stellt diese Gleichung in der Form $\lambda_\infty = \frac{4 \cdot 10^8}{N_0}\left(\frac{p}{2}\right)^3\left(\frac{2}{p} + \frac{1}{m} - \frac{1}{m+2p}\right)$ Angström dar, wo $p-q = m$ ist. Für $p = 2$ und $m = p-2 = 1, 2, 3$ usw. erhält man die Balmersche Gleichung für die einfachen Wasserstoffstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 914—15. 17/11. [10/11.*] 1919.) J. Meyer.

G. A. Hemsalech, *Über den Ursprung der leuchtenden Strahlungen, die in einem elektrischen Widerstandsofen aus den Dämpfen ausgesandt werden.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 915; C. **1920**. I. 852; vgl. auch Philos. Magazine [6] **39**. 241; C. **1920**. I. 750.) Auf Grund einiger Beobachtungen wird gezeigt, daß das Spektrum, welches von den Dämpfen aus dem Innern eines elektrischen Widerstandsofens ausgesandt wird, von zwei Emissionen herrührt, die voneinander unabhängig sind. Die eine Strahlung hat thermischen Charakter, während die andere rein elektrischen Ursprungs ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1092—95. 9/12. 1919.) J. Meyer.

Léon und Eugène Bloch, *Spektrographische Anordnung zur Untersuchung des äußersten Ultravioletts.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1416; C. **1914**. II. 296) benutzte Anordnung wird dahin verbessert, daß anstatt Quarz Fluorid verwendet wird, und daß zur vollständigen Vermeidung der Absorption im luftleeren Raume photographiert wird. Es konnten so Wellenlängen bis zu 1550 Angström-Einheiten in einem Funkenspektrum gemessen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 226—28. 16/1.) J. Meyer.

Léon und Eugène Bloch, *Über einige neue Funkenspektren im äußersten Ultraviolett.* Mit dem früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 226; vorst. Ref.)

beschriebenen Spektrographen mit Fluoridprisma werden die *Funkenspektren des Cadmiums*, *Wismuts*, *Nickels* und des *Silbers* bis zu Wellenlängen von 1550 Angström gemessen. Die beobachteten Linien werden tabellarisch wiedergegeben. Beim Ni wurden sehr intensive Dublets von λ = 1550,7 u. 1548,2, beim Ag bei 1551,3 u. 1548,7 beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 320—22. 9/2.) J. MEYER.

Rasik Lal Datta und **Nihar Ranjan Chatterjee**, *Die Explosionstemperatur endothermischer Stoffe.* Die *Explosionstemp.* (E.) zahlreicher endothermischer Stoffe wurde nach BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 926; C. **1900**. I. 165) durch Hineinwerfen einer kleinen Stoffmenge in ein mit einem inerten Gase gefüllten u. in einem $KHSO_4$-Bade erhitzten Glasrohr als diejenige Temp. ermittelt, unterhalb welcher eine explosionsartige Zers. nicht eintritt. — *o-Dinitrobenzol*, E. 472°. — *m-Dinitrobenzol*, E. 580°. — *1,3,5-Trinitrobenzol*, E. 520°. — *2,4-Dinitrotoluol*, E. 470°. — *α-2,4,6-Trinitrotoluol*, E. 418°. — *4,6-Dinitro-o-xylol*, E. 438°. — *3,4-Dinitro-o-xylol*, E. 413°. — *Trinitroxylol*, F. 178°, E. 408°. — *2,4,6-Trinitro-m-xylol*, E. 410—412°. — *2,3,6-Trinitro-p-xylol*, E. 410°. — *Dinitromesitylen*, E. 418°. — *Trinitromesitylen*, E. 415°. — *Trinitrocumol*, E. 502°. — *2,4-Dinitrostilben*, E. 412°. — *o-Dinitrostilben*, E. 420°. — *α-Dinitrodiphenylmethan*, F. 181°, E. 335°. — *1,6-Dinitronaphthalin*, E. 492°. — *1,8-Dinitronaphthalin*, E. 445°. — *Trinitronaphthalin*, F. 122°, E. 364°. — *Tetranitronaphthalin*, F. 170°, E. 323°. — *o-Chlornitrobenzol*, E. 614°. — *m-Chlornitrobenzol*, E. 638°. — *p-Chlornitrobenzol*, E. 720°. — *p-Bromnitrobenzol*, E. 755°. — *p-Jodnitrobenzol*, E. 605°. — *o-Nitroanilin*, E. 655°. — *m-Nitroanilin*, E. 552°. — *p-Nitroanilin*, E. 627°. — *2,4-Dinitroanilin*, E. 548°. — *p-Nitrobenzoesäure*, E. 635°. — *2,4-Dinitrobenzoesäure*, E. 484°. — *3,5-Dinitrobenzoesäure*, E. 523°. — *o-Nitrophenol*, E. 630°. — *m-Nitrophenol*, E. 657°. — *p-Nitrophenol*, E. 633°. — *2,4-Dinitrophenol*, E. 498°. — *2,4,6-Trinitrophenol*, E. 418°. — *3-Nitro-o-kresol*, E. 503°. — *6-Nitro-m-kresol*, E. 393°. — *3,4-Dinitro-o-kresol*, E. 472°. — *3,5-Dinitro-o-kresol*, E. 455°. — *2,4,6-Trinitro-m-kresol*, E. 405°. — *5-Nitro-p-xylenol*, E. 407°. — *3,5-Dinitro-o-xylenol*, E. 432°. — *2,4,6-Trinitroresorcin*, E. 314°. — *o-Dinitrodioxydiphenyl*, F. 184°, E. 447°. — *2,6-Dichlor-4-nitrophenol*, E. 548°. — *4,6-Dichlor-2-nitrophenol*, E. 562°. — *2,6-Dibrom-4-nitrophenol*, E. 625°. — *4,6-Dibrom-2-nitrophenol*, E. 630°. — *2,4,6-Tribrom-3-nitrophenol*, E. 605°. — *6-Brom-2,4-dinitrophenol*, E. 713°. — *2-Jod-3-nitrophenol*, E. 448°. — *2,4-Dijod-6-nitrophenol*, E. 533°. — *2,6-Dijod-4-nitrophenol*, E. 548°.

Ammoniumpikrat, E. 423°. — *Hydrazinpikrat*, E. 385°. — *Allylaminpikrat*, E. 270°. — *Carbamidpikrat*, E. 489°. — *Semicarbazidpikrat*, E. 474°. — *Guanidinpikrat*, E. 498°. — *Hexamethylentetraminpikrat*, E. 360°. — *Anilinpikrat*, E. 398°. — *o-Toluidinpikrat*, E. 400°. — *α-Naphtholpikrat*, E. 458°. — *β-Naphtholpikrat*, E. 469°. — *Naphthalinpikrat*, E. 484°. — *Phenanthrenpikrat*, F. 478°. — *Acenaphthenpikrat*, E. 418°. — *Pyridinpikrat*, E. 432°. — *Chininpikrat*, E. 280°. — *Chinidinpikrat*, E. 272°. — *Cinchoninpikrat*, E. 268°. — *Cinchonidinpikrat*, E. 260°. — *Strychninpikrat*, E. 290°. — *Atropinpikrat*, E. 460°. — *Azobenzol*, E. 540°. — *Aminoazobenzol*, E. 598°. — *Dimethylaminoazobenzol*, E. 643°. — *Diazoaminobenzol*, E. 703°. — *Jodoform*, E. 295°. — *p-Dijodbenzol*, E. 788°. — *2,4,6-Trijodphenol*, E. 675°. — *Dijod-o-kresol*, E. 782°. — *2,4,6-Trijod-m-kresol*, E. 696°. — *2,4,6-Tribromresorcin*, E. 713°. — *2,4,6-Tribromorcin*, E. 793°. — *Pentabromorcin*, E. 698°. — *Brucin*, E. 793°. — *Narcotin*, E. 720°. — *Narcein*, E. 697°. — *Chloralurethan*, E. 673°. — *Oxalylhydrazid*, E. 548°. — *Acetophenonoxim*, E. 734°. — *Benzil*, E. 643°.

Allylaminperchlorat, E. 262°. — *Methylaminperchlorat*, E. 338°. — *Propylaminperchlorat*, E. 290°. — *Heptylaminperchlorat*, E. 265°. — *Hexylaminperchlorat*, E. 278°. — *Anilinperchlorat*, E. 250°. — *o-Toluidinperchlorat*, $C_7H_9N \cdot HClO_4$, verkohlt langsam beim Erhitzen, ohne zu schm., E. 260°. — *m-Toluidinperchlorat*, $C_7H_9N \cdot HClO_4$, F. 200° (Verkohlung), E. 300°. — *p-Toluidinperchlorat*, $C_7H_9N \cdot HClO_4$,

E. 278°. — *m 4-Xylidinperchlorat*, $C_8H_{11}N \cdot HClO_4$, zers. sich bei 200°, E. 260°. — *p-Xylidinperchlorat*, $C_8H_{11}N \cdot HClO_4$, zers. sich bei 210°, E. 258°. — *Benzylaminperchlorat*, $C_7H_9N \cdot HClO_4$, F. 120°, E. 305°. — *Phenyläthylaminperchlorat*, E. 280°. — *α-Naphthylaminperchlorat*, E. 228°. — *Menthylaminperchlorat*, E. 308°. — *Camphylaminperchlorat*, $C_{10}H_{19}N \cdot HClO_4$, F. 215° (Zers.), E. 255°. — *Diäthylaminperchlorat*, $C_4H_{11}N \cdot HClO_4$, F. 107°, sehr hygroskopisch, E. 282°. — *Dipropylaminperchlorat*, E. 308°. — *Diamylaminperchlorat*, E. 323°. — *Benzyläthylaminperchlorat*, E. 322°. — *Benzylmethylaminperchlorat*, E. 294°. — *Dibenzylaminperchlorat*, $C_{14}H_{15}N \cdot HClO_4$, E. 290°. — *p-Tolyltrimethylammoniumperchlorat*, $C_{10}H_{16}N \cdot ClO_4$, F. 192°, E. 310°. — *Methylpyridiniumperchlorat*, $C_6H_9N \cdot ClO_4$, E. 362°. — *Äthylpyridiniumperchlorat*, $C_7H_{11}N \cdot ClO_4$, E. 340°. — *Neurinperchlorat*, E. 298°. — *Phenylbenzylmethylammoniumperchlorat*, E. 275°. — *Trimethylsulfoniumperchlorat*, E. 280°. — *Äthylchinoliniumperchlorat*, E. 330°. — *Propylchinoliniumperchlorat*, E. 342°. — *Äthylchinaldiniumperchlorat*, E. 268°. — *Hydrazinmonoperchlorat*, E. 238°. — *Hydrazindiperchlorat*, E. 215°. — *Trimethylendiaminperchlorat*, E. 310°. — *Äthylendiaminperchlorat*, E. 270°. *Guanidinperchlorat*, $CH_5N_3 \cdot HClO_4$, F. 237°, E. 367°. — *Semicarbazidperchlorat*, $CH_5ON_3 \cdot HClO_4$, E. 278°. — *Piperazinperchlorat*, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HClO_4 + 2H_2O$, F. 80°, E. 290°. — *o-Phenylendiaminperchlorat*, $C_6H_8N_2 \cdot 2HClO_4$, E. 250°. — *m-Phenylendiaminperchlorat*, E. 263°. — *p-Phenylendiaminperchlorat*, E. 260°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1006—10. Sept. 1919. [9/5. 1918.] Calcutta, Presidency College. Univ. College of Science. Chem. Lab.) Franz.

William Payman, *Die Fortpflanzung der Flamme in zusammengesetzten Gasgemischen. IV. Die gleichförmige Bewegung der Flamme in Gemischen von Methan, Sauerstoff und Stickstoff. „Maximalgeschwindigkeitsgemische“ von Methan und Wasserstoff in Luft.* (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London **115**. 1454; C. **1920**. I. 747). Für alle praktischen Zwecke kann Luft als ein Gemisch konstanter Zus. gelten. Zur Erforschung der Verbrennungsweise zusammengesetzter entflammbarer Gasgemische ist es daher wünschenswert, deren Verh. mit anderen „Atmosphären“ als Luft zu untersuchen. Der einfachste Fall ist die Verbrennung eines reinen brennbaren Gases wie CH_4 in reinem O_2. Das Gemisch vollständiger Verbrennung, also auch größter Verbrennungswärme von H_2 und Luft enthält 29,6% H_2, aber das Gemisch größter gleichförmiger Flammenbewegung enthält gegen 38%. Diese Verschiebung wird gewöhnlich auf das hohe Wärmeleitungsvermögen des H_2 zurückgeführt. Eine ähnliche Verschiebung wird aber bei allen brennbaren Gasen mit Luft beobachtet, auch bei solchen, wie CO, deren Wärmeleitungsvermögen geringer ist als das der Luft. Diese Verschiebung wurde jetzt auch für Gemische von CH_4 und von H_2 mit O_2 und N_2 bestimmt. Es wurde dann die gleichförmige Bewegung der Flamme in Gemischen von CH_4, O_2 und N_2 gemessen. Die Maximalgeschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung wird in dem Gemisch von CH_4 und O_2 erreicht, wenn das Mischungsverhältnis der vollständigen Verbrennung entspricht, also in dem Gemisch ($CH_4 + 2O_2$). Dies Ergebnis unterscheidet sich scharf von dem, daß die größte Geschwindigkeit der Detonationswelle in dem Gemisch ($2CH_4 + 2O_2$) erreicht wird. Auch Gemische von H_2 und O_2 wurden untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen, Kurven und Flammenphotogrammen wiedergegeben. Zugabe von CH_4 oder O_2 oder N_2 zu dem Gemisch ($CH_4 + 2O_2$) bewirken also eine Verringerung der Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung. CH_4, das die höchste spez. Wärme besitzt, verzögert am stärksten. O_2 und N_2 haben annähernd gleiche spez. Wärme, doch verzögert O_2 weniger, weil es an der Rk. teilnimmt. Es wird gezeigt, daß es möglich ist, die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenbewegung für Gemische von CH_4, H_2 und Luft aus den Ergebnissen der Messungen für CH_4 + Luft und H_2 + Luft zu berechnen. (Journ.

Chem. Soc. London **117**. 48—58. Jan. 1920. [12/11. 1919.] Eskmeals, Cumberland.) Posner.

James W. Teesdale, *Katalyse.* Zusammenfassender Bericht über Geschichte und Definition des Begriffs Katalyse; einige katalytische Prozesse werden beschrieben. (Pharmaceutical Journ. **104**. 299. 27/3.) Bachstez.

B. Anorganische Chemie.

Eugène Wourtzel, *Über die Oxydationsgeschwindigkeit des Stickstoffdioxyds.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 109; C. **1920**. I. 603.) Es wird die Bildungsgeschwindigkeit des NO_2 aus NO und O_2 untersucht, indem die beiden Gase zusammengebracht und die dabei auftretenden Druckänderungen beobachtet werden. Die Apparatur soll an anderer Stelle beschrieben werden. Es ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von dritter Ordnung ist und der Gleichung:

$$-\frac{d\,p_{\mathrm{NO}}}{d\,t} = k\,(p_{\mathrm{NO}})^2\,p_{\mathrm{O}_2}$$

folgt. Die Reaktionsordnung ändert sich nicht, wenn das NO auch bis auf die Hälfte verschwunden ist. Das Salpetrigsäureanhydrid, dessen Auftreten bei dieser Oxydation früher beobachtet worden war, scheint das Ergebnis einer sekundären Umsetzung zu sein und bildet sich nicht primär. Die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert sich mit steigender Temp. und ist bei 86,5° nur noch halb so groß wie bei 0°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 229—31. 26/1. [5/1.].) J. Meyer.

G. A. Hemsalech, *Über die Leuchterscheinungen, die man in der Nähe eines Graphitstreifens beobachtet, der durch einen elektrischen Strom auf hohe Temperaturen erhitzt worden ist.* Ein Streifen Achesongraphit von 0,95 mm Dicke, 10 mm Breite und 37 mm Länge wurde zwischen Graphitelektroden von 12 mm Durchmesser durch einen Strom von 300 Amp. für einige Sekunden auf sehr hohe Tempp. erhitzt. Bei etwas niederen Tempp. beobachtet man zuerst das Auftreten eines *bläulichen Dampfes.* Das Spektrum dieses Dampfes ist kontinuierlich. Der heißeste Teil dieses bläulichen Dampfes sendet aber ein Spektrum von Banden und Linien aus und wird als *leuchtender Dampf* bezeichnet. Wird die Temp. des Graphits auf ungefähr 3000° gebracht, so sieht man an dem Graphitstreifen einen *roten Saum* von 1—2 mm Breite auftreten, dessen Spektrum ebenfalls aus Banden und Streifen besteht. Dieser rote Saum kommt dadurch zustande, daß der Dampf selbst für den Strom leitend wird. Während in dem leuchtenden Dampfe ein thermionischer Strom vorliegt, hat man es hier mit einem thermelektronischen Strom zu tun. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 915—18. 17/11. [10/11.] 1919.) J. Meyer.

Robert Fricke, *Über die hydrolytische Spaltung der Alkalialuminate und über Methoden zur Hydroxylionenbestimmung von konzentrierten Alkalilaugen.* Zur Aufklärung der Erscheinung, daß Aluminiumhydroxyd aus seinen Lsgg. in Alkalilauge infolge hydrolytischer Spaltung der Aluminate ausgefällt wird, sollte eine genaue Unters. der aus alkal. Lsgg. ausfallenden sogen. „krystallinischen" Tonerde vorgenommen werden, verbunden mit einer Prüfung der Verhältnisse in konz. Aluminatlsgg., die sich mit krystallinischer Tonerde im Gleichgewichte befinden. Nach einer Übersicht über die Literatur über Alkalialuminate werden zwei Methoden angegeben, mittels deren man imstande ist, auf Grund von Potentialmessungen einen relativen Aufschluß über die OH-Ionenkonzz. konz. Alkalilaugen zu erhalten. Auf Grund dieser Messungen werden beträchtliche Unterschiede in den OH-Ionenkonzz. bei konz. KOH- und NaOH-Laugen festgestellt. Durch Titrationsverss. wurde dann gefunden, daß die hydrolytische Spaltung von Alkalialuminat eine ausgesprochene Zeitreaktion ist. Die Unters. der krystallinischen Tonerde unter dem Polarisationsmikroskop zeigte, daß dieses Prod. nicht krystallinisch ist u. je nach seinem Alter wechselnde Eigenschaften besitzt. Die Intensität des Alterns der aus-

geschiedenen Tonerde ist der OH-Ionenkonz. der darüberstehenden Alkalilauge proportional. Für ganz besondere Bedingungen wurde die Möglichkeit der Alterung durch Hydratation festgestellt. Es wurden OH-Ionenmessungen an konz. Alkali aluminatlsgg. vorgenommen und die Zus. solcher Lsgg. verschiedenen Alters bestimmt. Aus Messungen der Salzbildung in alten Aluminatlsgg., sowie über das Verhalten von Tonerde in konz. Alkalilaugen wird geschlossen, daß das NaOH-Molekül oder das Na-Ion in wss. Lsg. stark hydratisiert ist, stärker als KOH. Alte Aluminatlsgg. müssen viel kolloide Tonerde in verschieden alter Form enthalten. Der BAYERsche Ausrührungsprozeß beruht im wesentlichen auf der beschleunigten Koagulation eines fein verteilten und gut peptisierten Aluminiumhydroxydsols durch Einführung von Koagulationszentren in Form der eingerührten krystallinischen Tonerdeteilchen. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 129—51. 1/4. 1920. [25/11. 1919.] Münster, Univ.-Lab.) J. MEYER.

A. Recoura, *Über eine neue komplexe Form des Chromsulfats.* Wenn man eine verd. Lsg. des violetten Chromsulfats längere Zeit aufbewahrt, so bildet sich ein Gleichgewichtzustand zwischen dem n. Chromisulfat und einem grünen komplexen Salz, in dem 2 SO_4 nicht mehr durch $BaCl_2$ fällbar sind. Konzentriert man diese „gealterte" Lsg. rasch im Vakuum bis zur Sättigung und versetzt mit A., so fällt eine neue graulila Varietät des Chromisulfats aus, die sich, anfänglich wenig komplex, in einigen Stunden in ein vollständig komplexes Sulfat umwandelt, ohne ihre Farbe zu verändern. Während das n. violette Sulfat ständig 16 Mol. Krystallw. enthält, hat das graulila anfänglich 18 Mol., nach 30tägigem Aufbewahren ebenfalls 16 Mol. Zwischen dem W.-Verlust und dem Grade der Komplexität besteht keine Proportionalität. Beim Aufbewahren der Salze im Exsiccator bis zur Gewichtkonstanz behält das violette Sulfat schließlich 14 Mol., das graulila 12 Mol. Krystallw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1163—66. 15/12. 1919.) BISTER.

G. Grube und **H. Gmelin**, *Der Einfluß überlagerten Wechselstroms auf die anodische Ferratbildung.* Es wurde die anodische B. von Natriumferrat in konz. NaOH an Eisenanoden untersucht. Steigende Temp. und Alkalikonz. begünstigen die Ferratbildung, während die Ausbeute mit steigender Stromdichte durch ein Maximum geht. Die Stromausbeute an Natriumferrat kann erheblich gesteigert werden durch Überlagerung von Wechselstrom über die Anode. Bei konstanter Gleichstromdichte wird ein Ausbeutemaximum bei einer bestimmten Wechselstromdichte erreicht. Verwendet man als Elektrolyten 40%ig. NaOH, so liegt bei 35° und einer Gleichstromdichte von 3,33 Amp./qcm das Optimum der Stromausbeute bei einer Wechselstromdichte von 5,00 Amp./qcm. Unter diesen Bedingungen erzielt man gegenüber reiner Gleichstromelektrolyse eine Ausbeutesteigerung von 160%. Zur Herst. konz. Ferratlsgg. muß man zwecks Vermeidung der kathodischen Reduktion Anoden- u. Kathodenraum durch ein Diaphragma trennen. Da das Ferrat bei Tempp. über 50° unter O_2-Entw. u. Ausscheidung von $Fe(OH)_3$ zerfällt, darf man diese Temp. nicht überschreiten und muß zur Erreichung konz. Lsgg. die Bildungsgeschwindigkeit des Ferrats durch Anwendung hoher Stromkonz. des Gleichstroms und Überlagerung von Wechselstrom möglichst steigern. Es gelingt so, gesättigte unzersetzte Lsgg. des Ferrats und das krystallisierte Salz selbst zu gewinnen. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 153—61. 1/4. [22/1.] Stuttgart.) J. MEYER.

D. Organische Chemie.

Helmuth Scheibler und **Julius Voß**, *Darstellung und Eigenschaften der Metallverbindungen der Enolformen von Fettsäureestern. Umsetzung des Kaliumessigesters mit Halogenacylverbindungen. 1. Mitteilung: Über Metallverbindungen der Enolformen von Carbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.* Während BOUVEAULT und LOCQUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1593; C. **1905**. II.

213) bei der Einw. von Na auf Fettsäureester α Ketonalkohole (Acyloine) erhielten, gelangen Vff. zu Metallverbb., die bei der Zers. mit k., verd. H_2SO_4 die ursprünglichen Ester zurückliefern. Im Gegensatz zu den Verss. der genannten Autoren entfernen Vff. den bei der Rk. sich bildenden H_2 und betrachten daher die Bouveaultschen Acyloine als Reduktionsprodd. ihrer Metallverbb. Die K-Verbb. ließen sich leichter darstellen als die Na-Verbb., die vielfach erst bei Verwendung von Bzl., Toluol oder Xylol als Verdünnungsmittel oft unter B. von dunkel gefärbten Kondensationsprodd. zu erhalten waren. Es wurde daher die Verwendung von feinverteiltem K in äth. Suspension (15 Tle. Ä.) vorgezogen, zu der nach Entfernung der Wärmequelle die äth. Lsg. des Esters durch den Rückflußkühler zugegeben wurde. Am günstigsten ist die Verwendung von Ä. Die Äthylester reagieren besser als die entsprechenden Methylester, mit Amylestern scheint die Rk. besonders leicht zu gelingen. Hier sind sogar die Natriumverbb. bei Verwendung von Ä. ebenso leicht darstellbar wie die Kaliumverbb. der Äthylester. Die Fähigkeit zur B. von Metallderivaten der tautomeren Enolformen setzt voraus, daß an dem der CO-Gruppe des Esters benachbarten C-Atom mindestens ein bewegliches H-Atom vorhanden ist. Beim *Ameisensäureester* treten weitgehende Kondensationen auf, u. *Benzoesäureester* reagiert ohne H_2-Entw. in ganz anderer Weise.

Die *Esterenolate* sind je nach der Natur des Esters farblose oder gefärbte, recht unbeständige Körper. Durch W. werden sie sofort unter B. von Alkalihydroxyd und Ester zers.; mit A. findet Abscheidung von Alkoholat statt. Trockener O_2 wird unter Braunfärbung absorbiert, ebenfalls CO_2. Im letzteren Falle entstehen gegenüber O_2 und W. beständige, farblose K-Salze von Carbonsäuren, die durch Säuren sofort unter Entw. von CO_2 und Rückbildung des Esters zerfallen. Die Kaliumverbb., denen Vff. die Konstitutionsformel H·CR : C(OR′)OK geben, können die verschiedensten Additions-, Kondensations- und Substitutionsrkk. eingehen. Z. B. Anlagerung von H_2 an die Doppelbindung und von CO_2 an die KO-Gruppe. Kondensationen können erfolgen unter Austritt des beweglichen H-Atoms oder unter Abspaltung der R′O-Gruppe durch Kombination mit Verbb., die bewegliche H-Atome enthalten. Hierhin gehören auch die Kondensationen mit Carbonylverbb., die zu 1,3-Dicarbonylverbb. führen. Durch Einw. von Acyl- und Alkylhalogeniden, von Chlorameisensäureester und Chloressigsäureester wurden Prodd. erhalten, deren Verhalten darauf hinweist, daß sie von den Enolformen der Ester durch Substitution am O-Atom abzuleiten sind. Bei der Einw. von *Chlorameisensäureester* auf *Kaliumessigester* in äth. Lsg. spaltet sich KCl ab. Beim Verseifen des in W. gegossenen Reaktionsprod. mit verd. Säure wird lebhaft CO_2 entwickelt (Schema II.). Beim Fraktionieren der abgehobenen äth. Lsg. geht hauptsächlich *Kohlensäureäthylester* über (I.); außerdem noch eine geringe Menge Malonester. Der nach dem Abdestillieren des Ä. u. Kohlensäureesters im ursprünglichen Reaktionsprod. zurückbleibende Anteil gibt beim Verseifen mit alkoh. Kali Kaliumcarbonat und Essigester (III.).

I.

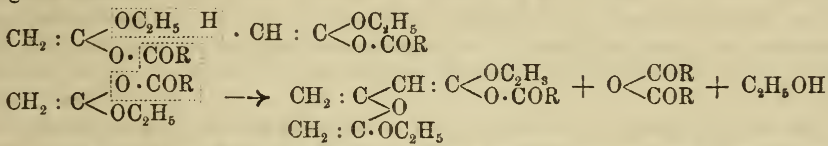
$$\begin{matrix} CH_2:C{<}^{OC_2H_5}_{O\cdot CO\cdot OC_2H_5} \\ CH_2:C{<}^{O\cdot CO\cdot OC_2H_5}_{OC_2H_5} \end{matrix} \longrightarrow CH_2:C{<}^{OC_2H_5}_{O\text{——}CO\text{——}O}{}^{H_5C_2O}{>}C:CH_2 + OC{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

$$\text{II. } CH_2:C{<}^{OC_2H_5}_{O\text{——}CO\text{——}O}{}^{H_5C_2O}{>}C:CH_2 + H_2O = 2\,CH_3\cdot COOC_2H_5 + CO_2$$

$$\text{III. } CH_2:C{<}^{OC_2H_5}_{O\text{——}CO\text{——}O}{}^{H_5C_2O}{>}C:CH_2 + 2\,KOH = 2\,CH_3\cdot COOC_2H_5 + K_2CO_3$$

Das Verhalten des *Kaliumessigesters* gegenüber *Acetylchlorid* u. *Benzoylchlorid* ist ganz analog wie gegenüber Chlorameisensäureester. Doch wirkt hier die B. verschiedener Kondensationsprodd. störend. Diese bilden sich erst in der Wärme,

denn das ursprüngliche Reaktionsprod. bei der Einw. von CH_3COCl auf Kaliumessigester wird durch gasförmiges NH_3 glatt in Essigester u. Acetamid gespalten: $CH_2 : C(OC_2H_5)O \cdot CO \cdot CH_3 + NH_3 = CH_3CONH_2 + CH_3 \cdot COOC_2H_5$. Bei der Dest. der Reaktionsprodd. konnten beim Vers. mit $CH_3 \cdot COCl$ nachgewiesen werden: A., Essigester, Essigsäure und Essigsäureanhydrid; beim Vers. mit $C_6H_5 \cdot COCl$: A., Benzoesäureester, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid. A. und Säureanhydrid sind wohl als primäre Spaltprodd. aufzufassen, während Ester u. Säure durch die Wechselwrkg. von A. und Anhydrid gebildet werden. Die Hauptrk. erfolgt etwa folgendermaßen:



Der neben A. und Säureanhydrid auftretende Rest ist ein stark ungesättigtes, terpenartig riechendes Prod., das in sehr weitem Temperaturintervall siedet und nicht identifiziert werden konnte. Auch Prodd. der C-Substitution konnten in geringer Menge gefaßt werden, die die für 1,3-Dicarbonylverbb. charakteristische $FeCl_3$-Rk. und B. wl. Kupfersalze zeigten.

Experimentelles. *Kaliumessigsäureäthylester*, in äth. Suspension dargestellt, bildet eine weiße bis schwach gelbe, flockige M., die zum Teil von Ä. mit hellgelber Farbe kolloidal gel. wird. L. in h. Bzl. unter geringer Zers. In trockenem Zustande ist der Ester gelb gefärbt und stark hygroskopisch; wird durch O_2-Aufnahme braun gefärbt. Beim Erhitzen der äth. Suspension des Esters in Bzl. oder Toluol tritt Kondensation unter Braunfärbung ein. Durch Zers. des Reaktionsprod. mit verd. Mineralsäure entsteht eine wl. Säure, die nach ihrem Verhalten gegenüber Phenylhydrazin auch eine CO-Gruppe enthält. Mit $FeCl_3$ färbt sich die Säure in alkoh. Lsg. dunkelbraun. — *Kaliumessigsäuremethylester*, ockergelb, weniger l. in Ä. als der Äthylester. — *Natriumessigsäureäthylester*, rotgelb. — *Natriumessigsäureamylester*, gelb gefärbt, swl. in Ä. — *Kaliumpropionsäureäthylester*, schwach gelbrot, wl. in Ä. — *Kaliumbuttersäureäthylester*, gelbe, flockige M.; zll. in Ä. und Bzl. — *Kaliumcrotonsäureäthylester*, ockerfarbenes, in Ä. fast unl. Pulver. — *Kalium-β-äthoxycrotonsäureäthylester*, ll. in Ä. mit orangegelber Farbe u. grüner Fluorescenz. — *Kalium-β-äthylmercaptocrotonsäuremethylester* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 379; C. **1920**. I. 771) gelb gefärbt, zum Teil l. in Ä. mit rötlichgelber Farbe. Beim Erwärmen seiner Suspension in Bzl. auf 55° erleidet er Zers., die sich in Vertiefung der Farbe äußert. Trockener O_2 wird nicht absorbiert. — *Kalium-β-äthylmercapto-n-crotonsäureäthylester* und die isomere Form sind ockerfarbene Pulver, teilweise l. in Ä. mit dunkelroter Farbe. — *Natrium-β-benzylmercapto-n-crotonsäuremethylester* und die Isoform sind zinnoberrot, l. in h. Bzl. unter teilweiser Zers., färbt sich beim Kochen in Toluol schwarz. Der *Äthylester* ist gelbrot gefärbt und in Bzl. u. Toluol kolloidal l. — *Kalium-β-benzylmercapto-n-crotonsäureäthylester* ist gelb gefärbt, l. in Ä. mit dunkelroter Farbe. — *Dikalium-β,β'-sulfiddicrotonsäureäthylester* hat dunkel weinrote Farbe, zum Teil l. in Ä. mit dunkelroter Farbe; gleicht der entsprechenden Na-Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1457; C. **1915**. II. 1066). — *Kaliumzimtsäureäthylester*, zinnoberrotes Pulver, wl. in Ä. mit roter Farbe. Bei der Zers. mit W. wird nur ein Teil des Esters zurückgewonnen; es entstehen außerdem harzartige Kondensationsprodd. — Bei der Einw. von K auf *Acetessigester* entsteht unter H_2-Entw. ein weißes Prod., das in Ä. mit brauner Farbe ll. ist. — *Diäthylacetessigester* gibt mit K unter H_2-Entw. eine gelbrote, pulverförmige Verb., die in Ä. mit gelber Farbe zum Teil l. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 388—409. 13/3. [19/1.] Berlin, Techn. Hochsch.) WEGE.

H. Ost und **R. Prosiegel**, *Eine Celloisobiose.* Aus schwefelsäurereichen Acetyliergemischen lassen sich unter gewissen Bedingungen Prodd. ausfällen, die bis zu 50% in Ä. l. sind und Essigsäuregehalt von nahezu 70% besitzen. Durch Verseifung und fraktionierte Krystallisierung aus Gemischen von A. und W. läßt sich eine Celloisobiose abscheiden. Sie ist in W. leicht, in verd. A. schwer l., krystallisiert in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, schmeckt schwach süß und schmilzt unscharf zwischen 165 u. 190° unter Gasentw., $[\alpha]_D$ in verd. wss. Lsg. bei verschiedenen Präparaten im Mittel = + 23,0°. Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lsg. etwa 99% von dem der Maltose. Obergärige Bierhefe ist ohne Wrkg. Salzsäure nach der Sachsseschen Vorschrift spaltet sie glatt zu Dextrose, sie ist also eine echte Diglucose. Von der bekannten Celloisobiose nach Schliemann weicht die neue Celloisobiose in ihren Konstanten ab. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 100. 20/4. [23/3.].) Schwalbe.

A. L. von Steiger, *Die Energie der Atombindungen im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Ähnlich wie Fajans (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 643—65; C. **1920**. I. 812) nachgewiesen hat, daß die C-C-Bindung im Diamanten und in den aliphatischen KW-stoffen sehr angenähert die gleiche Bildungsenergie besitzt, sucht Vf. die Sonderstellung der aromatischen Ringsysteme in der organischen Chemie auf die besondere Natur ihrer C-Atome zurückzuführen, für die sich die Valenzeigenschaften der C-Atome im Graphit nachweisen lassen. Aus der von Debye u. Scherrer (Physikal. Ztschr. **18**. 291; C. **1917**. II. 270) aufgeklärten Krystallstruktur des Graphits folgt, daß im Graphit das C-Atom bei energetischen Betrachtungen als dreiwertig aufgefaßt werden kann, wenn die Energie der vierten Bindung als von niederer Größenordnung vernachlässigt wird. Es wird gezeigt, daß auch in den rein aromatischen KW-stoffen, die nur aus Sechsringen oder kondensierten Sechsringen aufgebaut sind, die C-Atome für Rechnungen mit den Bindungsenergien als dreiwertig und alle C-C-Bindungen als gleichwertig betrachtet werden können. Auf Grund dieser Annahmen werden Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen der aromatischen KW-stoffe gefolgert, die mit den experimentellen Werten der Verbrennungswärmen im besten Einklang stehen. Es ist eine dem Fajansschen Gleichheitsnachweis der C-C-Bindung im Diamanten und in den aliphatischen KW-stoffen entsprechende Rechnung möglich, deren Ergebnisse auf sehr angenäherte Gleichheit auch der starken C-C-Bindung im Graphit und der C-C-Bindung in aromatischen Sechsringsystemen schließen lassen. Danach sind die aromatischen Sechsringsysteme aus C-Atomen zusammengesetzt, welche die Valenzverteilung der C-Atome im Graphit aufweisen. Ihre Entfernung voneinander beträgt ungefähr $1{,}45 \times 10^{-8}$ cm. Die Hauptvalenzen liegen in einer Ebene und sind im Winkel von 120° zueinander orientiert. Die Existenz freier Nebenvalenzen niederer Größenornung am aromatischen Ring ist sehr wahrscheinlich; wenn die Analogie mit dem Graphit so weit reicht, muß man sie sich senkrecht zu der Ebene des Sechsrings gerichtet denken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 666—80. 17/4. [22/1.] München, Lab. der Bayr. Akad. d. Wissenschaften.) Sonn.

E. K. Nelson, *Vanillylacylamide. Vanillylamin* in trockenem Ä. suspendiert, reagiert leicht mit Säurechloriden unter B. von Acylamiden, die erhaltenen Substanzen von der Formel $(HO)^4(CH_3O)^3 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R)^1$ ähneln dem *Capsaicin* (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1115; C. **1919**. III. 783). *Vanillylacetamid*, $C_{10}H_{13}O_3N$. Aus h. Bzl., F. 84—85° (korr.). Ll. in W. und in Chlf., unl. in Ä. Die Verb. schmeckt nicht scharf. Mononkline Krystalle. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}550$, $\beta = 1{,}585$, $\gamma = 1{,}685$, $\gamma - \alpha = 0{,}135$. Die Doppelbrechung ist stark. — *Vanillylpropionamid*, $C_{11}H_{15}O_3N$. Aus h. Bzl., F. 108—110° (korr.). Wl. in Ä., l. in W., Chlf. und h. Bzl. Die wss. Lsg. schmeckt wenig scharf. Die Krystalle sind rhom-

bisch. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}495$, $\beta = 1{,}635$, $\gamma = 1{,}680$, $\gamma - \alpha = 0{,}185$. Starke Doppelbrechung. — *Vanillyl-n-butyramid*, $C_{12}H_{17}O_3N$. Aus Bzl., dann aus Ä. (absol.), F. 68—70° (korr.), ll. in Chlf., wl. in Ä. und W. Die Verb. schmeckt etwas scharf. Die Krystalle gehören wahrscheinlich ins trikline System. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}515$, $\beta = 1{,}580$, $\gamma = 1{,}5655$, $\gamma - \alpha = 0{,}140$. Doppelbrechung stark. — *Vanillyl-iso-butyramid*, $C_{12}H_{17}O_3N$. Aus verd. A., F. 118—120°, wl. in Ä., l. in Chlf. und wl. in W. Die Verb. schmekt wenig scharf. Die Krystalle stellen rechtwinklige Platten und Pyramiden dar, die zum rhombischen System gehören. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}465$, $\beta = 1{,}633$, $\gamma = 1{,}635$, $\gamma - \alpha = 0{,}170$, stark doppelbrechend. — *Vanillyl-n-hexylamid*. Lichtbrauner, sehr viscoser Sirup, wl. in h. W., l. in Ä. u. Chlf. Die Verb. schmeckt stärker scharf als die vorhergehenden Verbb. — *Vanillyl-n-heptylamid*, $C_{15}H_{23}O_3N$. Aus Ä. + PAe., F. 59—61° (korr.). Die Krystalle gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}515$, $\beta = 1{,}595$, $\gamma = 1{,}625$, $\gamma - \alpha = 0{,}110$. Stark doppelbrechend. — *Vanillyl-n-octylamid*, $C_{16}H_{25}O_3N$. Aus PAe., der 10% Ä. enthält. F. 41—43° (korr.). Die Verb. schmeckt stark beizend. Die Lsgg. dürfen nicht in Berührung mit dem Gesicht oder den Augen kommen. Sehr kleine Nadeln, $\alpha = 1{,}56$, $\gamma = 1{,}57$; wenig doppelbrechend. — *Vanillyl-n-nonylamid*, $C_{17}H_{27}O_3N$. Aus Ä. + PAe., F. 52°, l. in Ä. und Chlf., swl. in h. PAe. Die Verb. besitzt einen außerordentlich scharfen Geschmack, gleich Capsaicin. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}57$, $\gamma = 1{,}59$. — *Vanillyl-n-decylamid*, $C_{18}H_{29}O_3N$. Aus PAe., F. 59—60°, l. in Chlf. u. Ä., swl. in h. PAe. und W. Außerordentlich stark beißend, reizt zum Husten und Niesen. Die Krystalle gehören wahrscheinlich zum rhombischen Krystallsystem. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}545$, $\beta = 1{,}555$, $\gamma = 1{,}620$, $\gamma - \alpha = 0{,}075$, stark doppelbrechend. — *Vanillyl-n-undecylamid*, $C_{19}H_{31}O_3N$. Aus PAe., der 10% Ä. enthält, F. 54—56°, unl. in W., swl. in k. PAe., ll. in Ä., weniger scharf schmeckend. Die Krystalle gehören wahrscheinlich dem triklinen System an. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}515$, $\beta = 1{,}5140$, $\gamma = 1{,}615$, $\gamma - \alpha = 0{,}100$. — *Vanillyl-n-duodecylamid*, $C_{20}H_{33}O_3N$. Durch Ausfällen der äther. Lsg. mit PAe., F. 60—61° (korr.), unl. in W., ll. in Ä. Die Krystalle sind wahrscheinlich monoklin. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}52$, $\beta = 1{,}54$, $\gamma = 1{,}60$, $\gamma - \alpha = 0{,}08$, stark doppelbrechend. — *Vanillylcrotonylamid*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Aus h. Bzl., F. 119—120° (korr.), swl. in Ä. und Bzl., l. in Chlf., wl. in W., wenig scharf schmeckend. Die Krystalle gehören wahrscheinlich ins rhombische System. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}515$, $\beta = 1{,}605$, $\gamma = 1{,}735$, $\gamma - \alpha = 0{,}220$. Sehr stark doppelbrechend. — *Vanillylundecylenamid*, $C_{19}H_{29}O_3N$. Aus PAe., F. 53—55° (korr.). Die Verb. reizt stark zum Husten und Niesen. Die Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}55$, $\beta = 1{,}60$, $\gamma = 1{,}60$, $\gamma - \alpha = 0{,}08$. Sehr stark doppelbrechend. — *Vanillylbenzoylamid*, $C_{15}H_{15}O_3N$. Aus A. Nadeln vom F. 140—142°, unl. in Ä., l. in Chlf. und A., nur wenig scharf schmeckend. Refraktionsindices: $\alpha = 1{,}590$, $\beta = 1{,}675$, $\gamma = 1{,}695$, $\gamma - \alpha = 0{,}105$. Stark doppelbrechend. Angestellte Geschmacksverss. ergaben, daß Capsaicin u. Vanilyl-n-nonylamid etwa gleich scharf schmecken, $^1/_{800}$ mg lassen sich so noch nachweisen, während *Zingeron* (4-Oxy-3-methoxyphenyläthylmethylketon) nach Nomura (Journ. Chem. Soc. London **111**. 769; C. **1918**. I. 619) nur $^1/_{1000}$ so stark ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2121—30. Dez. [2/10.] 1919. Washington, U.-S. Dep. of Agriculture, Drug Division, Essential Oil Lab.) Steinhorst.

J. G. F. Druce, *Die Darstellung von organischen Stanno- und Stannichloriden. Teil III. Verbindungen der Aminosäuren.* (Teil II: Chem. News **118**. 87; C. **1920**. I. 832.) *o-Aminobenzoesäurestannochlorid*, $C_7H_7O_2N \cdot HSnCl_3$, farblose mkr. Krystalle, F. 125° nach dem Erweichen bei 85°, wird in W. schnell hydrolysiert, l. in A. — *o-Aminobenzoesäurestannichlorid*, $(C_7H_7O_2N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, zerfließliche Prismen, ll. in k. W., l. in A., leicht hydrolysierbar. — *m-Aminobenzoesäurestannochlorid*, $(C_7H_7O_2N)_2 \cdot$

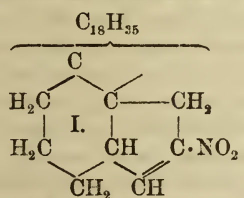
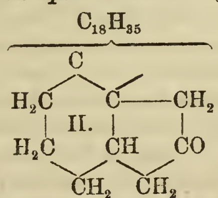
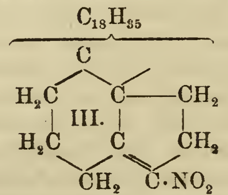
H_2SnCl_4, Nadeln, F. 240°, zwl. in h. W., wl. in A. — *m-Aminobenzoesäurestannichlorid*, $(C_7H_7O_2N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, farblose Nadeln, F. 193°, ll. in k. W., wird auch in sd. W. nicht hydrolysiert. — *p-Aminobenzoesäurestannichlorid*, $(C_7H_7O_2N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, gelbliche Nadeln, schm. nicht bis 315°, wird beim Erwärmen der wss. Lsg. hydrolysiert, unl. in organischen Fll. — *Sulfanilsäurestannichlorid*, $(C_6H_7O_3NS)_2 \cdot H_2SnCl_6$, weißes Krystallpulver, zers. sich von 270° ab, wl. in k. W. — *4-Aminophthalsäurestannochlorid*, $(C_8H_7O_4N)_2 \cdot H_2SnCl_4$, weiße Nadeln, F. 274°, l. in k. W., wird beim Erwärmen der wss. Lsg. hydrolysiert. — *4-Aminophthalsäurestannichlorid*, $(C_8H_7O_4N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, gelbliche Krystalle, F. 182°, l. in k. W. — *Aminosalicylsäurestannichlorid*, $(C_7H_7O_3N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, bräunliche Prismen, F. 128°, l. in W., wird in w. W. hydrolysiert. (Chem. News **119**. 73—74. 15/8. 1919.) FRANZ.

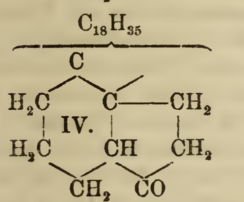
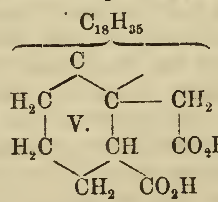
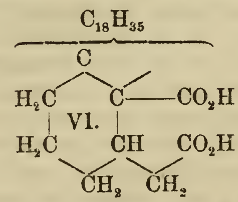
William Küster, *Über die Bindung des Eisens in der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs und die Konstitution des Hämins.* Vf. stellt fest, daß seine über die Konstitution des Hämins veröffentlichten Anschauungen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1935; Ztschr. f. physiol. Ch. **82**. 113. **88**. 377; C. **1912**. I. 514. **1913**. I. 627. **1914**. I. 1349) nicht anerkannt werden (vgl. WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2861; C. **1914**. II. 1361). Er stellt auf Grund eingehender Darlegungen (s. Original) die Sätze auf: 1. Es führt zu Widersprüchen, dem Hämin und Mesohämin nach WILLSTÄTTER verschiedene Konstitution zuzuweisen. — 2. Die WILLSTÄTTERsche Annahme, daß bei B. der Porphyrine durch eine Umlagerung im Molekül basische Pyrrolenkerne entstehen, ist widerspruchsvoll. — 3. Gegen WILLSTÄTTERs Annahme, daß die farbgebende Gruppe nur aus einem System $>C:C<$ bestehe, sprechen a) das Erfordernis von 4 H für Reduktion bis zur Leukoverb., b) die Eigenschaften des aus 4 Mol.-Gew. 3.5-Dimethyl-4-acetylpyrrol und 1 Mol.-Gew. Glyoxal entstehenden Pyrrolderivates und c) der Übergang von Hämin in Phyllopyrrol. — 4. Die Pyrrolkerne sind in jeder α Stellung durch Methine substituiert; zwei Methine stehen in Verb. (ebenso nach WILLSTÄTTER). — 5. Die Beziehungen zwischen den sauren und basischen Gruppen im Hämin werden durch die Tatsache aufgedeckt, daß beim Vers., den Diäthyläther des Hämatoporphyrins durch sd. A. zu verestern, ein Betain entsteht. — 6. Die früher (Journ. f. physiol. Ch. **101**. 25; C. **1918**. I. 626) beschriebene Einw. von Diazomethan auf Hämin (wobei kein Halogen austritt), verglichen mit der neu untersuchten Einw. auf Krystallviolett (wobei Methylchlorid entsteht), zeigt, daß in den echten Häminen Cl keine Beziehung zu N hat. Vf. korrigiert seine Ansicht von 1912 dahin, daß nur zwischen Fe und N Beziehung bestehe. Die Bindung —FeCl wird vollends durch Vergleich der Leitfähigkeit des Hämins und seines Dimethylesters bewiesen, die sich in Pyridin wie anorganische Salze verhalten; Cl ist also ionogen und Fe im Kationogen (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1422; C. **1917**. II. 726). — 7. Fe tritt im Hämatin anders auf als im Hämin: Schwache Basen führen Hämin in „Hydroxyhämin", die zugehörige Base (die die eine Komponente des Methämoglobins darstellt) über; starke Alkalien lagern das Hydroxyhämin unter Wasseraufnahme um, beim Ansäuern fällt unter Wasserverlust Hämatin aus, wohl kein einheitlicher Stoff, da Wasserabspaltung in verschiedener Weise möglich. — 8. Hämin enthält wie Mesohämin je zwei Pyrrolkerne u. zwei (basische) Pyrrolenkerne, diese stehen mit den Carboxylen durch Vermittlung der —FeCl-Gruppe in Beziehung: zwei Carboxyle und die basischen N-Atome besetzen 4 Koordinationsstellen am Fe; bei Umwandlung in Hämatin tritt Cl, bezw. OH in den Komplex ein u. verdrängt 1 Carboxyl. — 9. Porphyrine entstehen aus Häminen einfach durch Metallaustritt ohne Umlagerung.

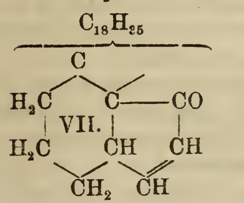
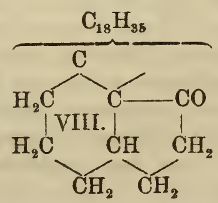
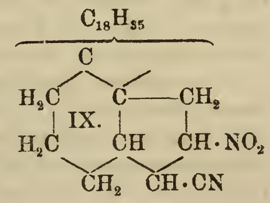
Hämatoporphyrindiäthyläther, $C_{38}H_{46}O_6N_4$, B. wie beim Dimethyläther (vgl. KÜSTER, BAUER, Journ. f. physiol. Ch. **94**. 181; C. **1915**. II. 1188), jedoch ohne Erhitzen. Rotes Krystallpulver ohne F., l. in 5%ig. Soda; nimmt in W. 3 NH_3 auf;

Ag-Salz, $C_{38}H_{43}O_6N_4Ag_3$, l. in HCl unter B. eines hygroskopischen, durch W. zersetzbaren *Chlorhydrats*, $C_{38}H_{46}O_6N_4, 2HCl$; gibt beim Kochen mit 1%ig. alkoh. HCl das *Betain des Hämatoporphyrindiäthyläthers*, $C_{38}H_{46}O_6N_4$, Nadelbüschel, l. in w. 12%ig. NaOH und langsam in HCl unter Rückbildung des Diäthyläthers. Dieser gibt beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. unter Kühlung den *Diäthylester* des *Hämatoporphyrindiäthyläthers*, $C_{42}H_{54}O_6N_4$, stahlblaue, in W. u. k. 12%ig. NaOH unl. Krystallkörner aus Ä., F. ca. 91—93°. — *Krystallviolett* wird in Aceton durch Diazomethan in seine *Leukobase*, $C_{25}H_{31}N_3$, übergeführt, farblose Tafeln, F. 173 bis 174°. — Leitfähigkeit von *α-Hämin*, $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$, und *Dimethylhämin*, $C_{36}H_{36}O_4N_4FeCl$, in Pyridin zwischen platinierten Pt-Elektroden bei 25° bestimmt (Einzelheiten s. Original); danach erleidet Dimethylhämin durch steigende Verdünnung eine Umwandlung, indem Chlor in das Kation eintritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 623—33. 17/4. [16/2.] Stuttgart, Lab. f. organ. u. pharmaz. Chem. d. Techn. Hochschule.) ILBERG.

A. Windaus, *Über einige Umwandlungsprodukte des Cholestens und Pseudocholestens und über den Nachweis einer der Doppelbindung benachbarten Methylengruppe im Cholesterin.* (*29. Mitteilung über Cholesterin.*) (28. Mitteilung s. WINDAUS, NEUKIRCHEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1915; C. **1919**. III. 885.) Cholesten läßt sich über das Nitrocholesten (I.) in das *Cholestan-7-on* (*Heterocholestanon*) (II.) überführen; dieses Keton gibt mit CrO_3 ein saures, nicht krystallisierendes Oxydationsprod., das bei der Dest. im Vakuum unter Abspaltung von CO_2 den von WINDAUS und RESAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1231; C. **1914**. I. 1924) beschriebenen, bei 67° schm. *KW-stoff* $C_{25}H_{42}$ oder $C_{25}H_{44}$ liefert. Letzterer läßt sich in Ä. + Eg. in Ggw. von Pd zu einem gesättigen *KW-stoff* $C_{25}H_{46}$ vom F. 45° reduzieren. In ähnlicher Weise wird das 4-Chlorcholestan-7-on durch CrO_3 zu einem Prod. oxydiert, das bei der Dest. den von WINDAUS und RESAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 856; C. **1915**. II. 174) beschriebenen, bei 76° schm. *KW-stoff* $C_{25}H_{40}$ oder $C_{25}H_{42}$ liefert. Dieser wird bei der katalytischen Reduktion in Essigsäure in den erwähnten KW-stoff vom F. 45°, in Ä. in einen bei 80° schm. KW-stoff übergeführt. Pseudocholesten läßt sich über das *Nitropseudocholesten* (III.) in das *Cholestan-6-on* (IV.)

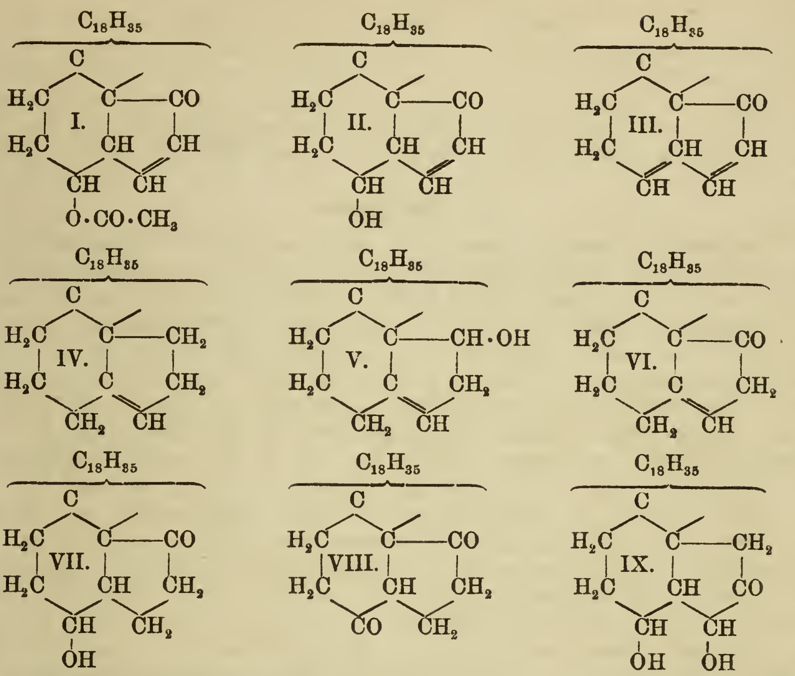




überführen, das zu Cholestan reduziert und zur Dicarbonsäure V. oxydiert wird. Mit dieser ist die aus Cholestan-7-on entstehende Dicarbonsäure, $C_{27}H_{46}O_4$, nicht identisch; letzterer kommt daher die Formel VI. zu. Bei der Oxydation des Cholestens mit CrO_3 entsteht das *Oxocholesten*; dieser Verb. ist die Formel VII. zuzuschreiben, unter der Annahme, daß die Ketogruppe an Stelle einer CH_2-Gruppe tritt, die einer Doppelbindung benachbart ist. Die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich daraus, daß das bei der Reduktion des Oxocholestens entstehende *Oxocholestan*, das bei der Oxydation dieselbe Dicarbonsäure VI. wie das Cholestan-7-on gibt, infolge seiner Verschiedenheit von dem Cholestan-6-on und dem Cholestan-7-on nur die Formel eines *Cholestan-8-ons* (VIII.) haben kann.

Nitrocholesten (I.). Aus Cholesten in Eg. mit roter rauchender Salpetersäure. F. 117—118°. — *Nitrocholestenhydrocyanid* (IX.). Aus Nitrocholesten und KCN in sd. Methylalkohol. Nadeln aus A.; F. 162°; swl. in A.; ll. in alkoh. KOH. — *Cholestan-7-on* (II.). Aus Nitrocholesten mit Zinkstaub und sd. Eg. — *Nitropseudocholesten* (III.). Aus Pseudocholesten u. rauchender Salpetersäure in Eg. Krystalle aus Eg.; F. 70°. — *Cholestan-6-on* (IV.). Aus Nitropseudocholesten, Zinkstaub und Essigsäure. Krystalle aus Eg.; F. 98—99°. — *Oxim*, $C_{27}H_{47}ON$. Nadeln aus A.; F. 195°; wl. in A. — *Cholestan*. Beim Kochen von Cholestan-6-on in Eg. mit Zinkamalgam und konz. HCl. — *Dicarbonsäure*, $C_{27}H_{46}O_4$ (V.). Aus dem Cholestan-6-on mit rauchender Salpetersäure in Eg. Krystalldrusen aus Eg.; F. 240°, unl. in W. — *Oxocholesten* (VII.). Aus Cholesten in Eg. mit CrO_3 bei 80°. Tafeln aus A.; F. 145°. — *Semicarbazon*, $C_{28}H_{47}ON_3$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 225° (Zers.). — *Cholestan-8-on* (VIII.). Aus Oxocholesten in Ä. + Eg. mit Wasserstoff in Ggw. von Pd. Krystalle aus Eg.; F. 108—109°. — *Dicarbonsäure*, $C_{27}H_{46}O_4$. Aus dem Cholestan-8-on in Eg. mit rauchender Salpetersäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 488—97. 17/4. [5/2.] Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Lab.) Schmidt.

A. Windaus und **E. Kirchner**, *Über die Oxydation des Cholesterylacetats*. (30. Mitteilung über Cholesterin.) (29. Mitteilung s. Windaus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 488; vorst. Ref.) Bei der Einw. von CrO_3 auf Cholesterylacetat entstehen das *β-Oxycholestenolacetat* u. eine *Verb.* $C_{29}H_{48}O_4$. Die Konstitution beider Verbb. ist unbekannt. Nach Windaus und Resau (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 851; C. **1915**. II. 174) geht das aus dem Acetat darstellbare Oxycholestenol unter Abspaltung von W. in das „*Oxycholesterylen*" über; dieses läßt sich zum Pseudocholesterin reduzieren, das in Pseudocholesten umgewandelt werden kann. Das „Oxycholesterylen" läßt sich nun katalytisch stufenweise zum *Oxocholesten* und dann zum *Cholestan-8-on* reduzieren. Zu derselben Verb. kommt man, wenn man Pseudocholesterin (V.) zum *Pseudocholestenon* (VI.) oxydiert u. dieses katalytisch reduziert. Aus diesen Beziehungen ergibt sich für das β-Oxycholestenolacetat die Formel I., für das *β-Oxycholestenol* die Formel II. und für das „Oxycholestenylen" die Formel III. Das *Pseudocholesten* hat die Formel IV. Das β-Oxycholestenolacetat läßt sich zum *Oxocholestanolacetat* reduzieren; das aus diesem gewonnene *Oxocholestanol* (*Cholestan-8-on-4-ol*, VII.) liefert bei der Oxydation das *Cholestan-4-8-on* VIII.). Die bei der Oxydation des Cholesterylacetats entstehende Verb. $C_{29}H_{48}O_4$ ist das *Monoacetat* eines *Cholestanondiols*. Dieses liefert bei der Oxydation mit CrO_3 das *Cholestan-4-7-dion-6-ol* und ist als ein *Cholestan-7-on-4-6-diol* (IX.) aufzufassen. Über die Beziehungen dieser Verb. zu bereits bekannten Cholesterinabkömmlingen vgl. die tabellarische Zusammenstellung im Original.

Oxocholesten. Aus Oxycholesterylen in Eg. mit Wasserstoff in Ggw. von Pd. — *Pseudocholestenon* (VI). Aus Pseudocholesterin in 95°/₀ig. Essigsäure mit CrO_3 bei 40°. Blättchen; beginnt bei 121° zu sintern, ist gegen 128° völlig geschmolzen. — *β-Oxocholestenolacetat*, $C_{29}H_{48}O_3$. Aus dem Oxycholestenolacetat in Ä. + Eg. mit H_2 in Ggw. von Pd. Nadeln aus A.; F. 142—143°. — *Cholestan-8-on-4-ol*, *Oxo-*



cholestanol (VII.). Blättchen aus A.; F. 156—157°. — *Cholestan-4-8-dion* (VIII.). Aus dem Cholestanonol in 95°/₀ig. Essigsäure mit CrO_3 bei 50°. Nadeln aus A.; F. 186—187°. — *Dioxim*, $C_{27}H_{46}O_2N_2$. F. 281° (Zers.), swl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 614—21. 17/4. [16/2.] Göttingen. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) Schmidt.

E. Biochemie.

P. Metzner, *Über durch rotierende lineare Körper hervorgerufene Flüssigkeitsströmungen.* Die Fortbewegung einzelliger Organismen durch sogenannte *Geißelbewegung* ist ein mechanisches Problem, das die lebenden Protoplasten stellen. Aus der Erwägung heraus, daß die Schraubengestalt der Bewegung auch passiv als Folge des Wasserwiderstandes entstehen kann, ergab sich dem Vf. die Notwendigkeit, die Strömungsverhältnisse in der Nähe rotierender geißelartiger starrer und elastischer Körper zu untersuchen. Dabei wurde die Betrachtung auf einfachere Bewegungsformen ausgedehnt, die sich dann als weit wichtiger erwiesen. Im theoretischen Teil seiner Arbeit betrachtet Vf. die Bewegung vom Standpunkte des Newtonschen Widerstandsgesetzes. Die zu den Verss. benutzten Drähte waren unter Zwischenschaltung eines kurzen biegsamen Zwischenstücks direkt an die Achse eines kleinen, senkrecht über dem Versuchsgefäß montierten Schwachstromelektromotors befestigt und durch ein Glasrohr bis zur Mitte des Gefäßes isoliert geführt. Dem herausragenden Ende wurde dann die gewünschte Form gegeben. Zur Sichtbarmachung der Stromlinien im Innern der Fl. bediente sich Vf. einer von Zenneck (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **16**. 695) angegebenen Abänderung der Dunkelfeldbeleuchtung. Um die Gestaltsänderungen der elastischen Körper während der Rotation zu verfolgen, wurden photographische Aufnahmen der Schwingungsräume, sowie Momentphotographien im durchfallenden Licht angefertigt. Zur subjektiven Beobachtung bedient sich Vf. einer Art von stroboskopischer Methode. Die Verss. mit starren Körpern wurden an geraden und gebogenen Drähten an-

gestellt, die Verss. mit elastischen Körpern an wenig biegsamen Drähten und an nachgiebigen Körpern, nämlich Cu-Draht, Messingspirale, Cu-Litze. In Anwendung auf die Bewegung der Geißeln kommt Vf. zu dem Schluß, daß eine ausgiebige Ortsbewegung schon durch einfache kegelförmige Schwingung erreicht werden kann, und daß sich die komplizierteren Schwingungsräume zum Teil auch rein mechanisch erklären lassen. (Physikal. Ztschr. **20**. 536—42. 1/12. [18/6.] 1919.) BYK.

3. Tierchemie.

Mitsumaru Tsujimoto, *Squalen, ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff im Haifischleberöl.* Die Eigenschaften des vom Vf. früher mitgeteilten KW-stoffs $C_{30}H_{50}$ (Journ. Ind. and Engin. Chem. **8**. 889; C. **1918**. I. 638), jetzt *Squalen* genannt, werden eingehend beschrieben. Eine ganze Anzahl von Fischleberölen wurde auf ihren Gehalt an Squalen untersucht mit dem Erfolg, daß die Öle mit einer $D._{15}{}^{40}$ unter 0,9 ausnahmslos es enthielten, während die mit D. über 0,9 meist davon frei waren. Zur Identifizierung des Squalens eignet sich am besten das *Hexahydrochlorid*, $C_{30}H_{50}\cdot 6HCl$, hergestellt durch Einleiten von HCl-Gas in eine äth. Lsg., glänzende Blättchen aus Aceton. Sintern bei 112°, F. 125° unter Abspaltung von HCl. Swl. in Ä., PAe. u. k. A., ll. in k. absol. A., w. CCl_4, Eg. und Chlf. Es kann auch aus dem Öl direkt gewonnen werden. *Eigenschaften des Squalens* $D._{15}{}^{4}$ 0,8591. Viscosität 14,3 bei 15°. Livache-Probe 24,3°/₀ O in 28 Tagen. Eg. und Zinkstaub regenerieren es aus dem Dodekabromid, $C_{30}H_{50}Br_{12}$. *Squalenhexahydrobromid*, weiße Krystalle, bräunen sich bei 115—118°, F. 125—126°. *Hexahydrojodid.* Rein weiße Krystalle, die bei 105° sintern, F. 108—109° zu schwarzer Fl. Das *Squalenformolit* war dunkelgelb, bräunt sich bei 150°, zers. bei ca. 180°. Es enthält über 20°/₀ O. — Durch fraktionierte Dest. bei gewöhnlichem Druck ließ sich ein KW-stoff vom Mol.-Gew. 131 aus dem Squalen gewinnen, der aber noch nicht identifiziert ist. Zur *quantitativen Best. des Squalens* wird das betreffende Öl bei 10 mm Vakuum im CO_2-Strome bei 310° destilliert, wobei der KW-stoff überdestilliert. Man bestimmt die S Z., berechnet als Ölsäure und zieht diese von dem Gewichte des Destillats ab. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**. 63—72. 1/1. 1920. [14/5. 1919.] Yetchiu-Shima, Tokyo, Japan. Kaiserl. Industrielab.) GRIMME.

Lewin, *Der Farbstoff der Mitteldarmdrüse des Krebses.* Während der frisch gewonnene Saft der Mitteldarmdrüse des Krebses ein kontinuierliches Spektrum zeigt, weist er nach ca. 20 Min. langem Stehen einen Absorptionsstreifen im Beginn des Grün ($\lambda = 560\ \mu\mu$) auf, zwei weitere sehr feine Absorptionsstreifen an der Orangegelbgrenze ($\lambda = 569\ \mu\mu$), sowie an der Grünblaugrenze. Beim Schütteln mit Luft verschwindet der Absorptionsstreifen, Reduktionsmittel bringen ihn wieder hervor. Das Mitteldarmdrüsensekret besitzt den Charakter einer Eiweißlsg. Es wird nach 1 bis mehreren Stunden dunkelbraun bis schwarz. Das Verhalten des Farbstoffs deutet darauf hin, daß er an der Darmatmung beteiligt ist. (Naturwissenschaften **8**. 154—55. 20/2. Berlin.) BORINSKI.

Lucien und **Désiré Leroux**, *Analyse der Schwimmblase des Grondin oder gemeinen Rötlings (Trigta pini).* Die Unters. ergab 41,65°/₀ W., 4,14°/₀ N-Substanzen, 30,36°/₀ Fett und 1,05°/₀ Asche, letztere enthält 22,2°/₀ P_2O_5, 44,7°/₀ K_2O, 20,8°/₀ Na_2O und 1—2°/₀ CaO. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **2**. 47—48. 15/2.) GRIMME.

4. Tierphysiologie.

Hermann Lüdke, *Über Albumosentherapie.* Bericht über klinische Erfahrungen mit der Albumosentherapie beim Abdominaltyphus und Paratyphus B, Dysenterie, Tetanus, Meningitis, Sepsis, Diphtherie, Skarlatina und Grippe. Das Wesen der Proteinkörpertherapie beruht auf einer Leistungssteigerung einzelner Funktionen. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 344—45. 12/4. Würzburg.) BORINSKI.

E. Cabannes, *Beitrag zum Studium der physiologischen Eigenschaften und der Anwendung von Geranium maculatum.* Fortsetzung früherer Veröffentlichung (Bull. Sciences Pharmacol. **26**. 354; C. **1920**. II. 314). Vf. hat durch therapeutische Verwendung des Rhizoms von Geranium maculatum als Ersatz für Ratanhia, ferner für Ergotin und Chinarinde befriedigende Ergebnisse erhalten. (Bull. Sciences Pharmacol. **27**. 22—25. Jan. Faculté de Médecine de Montpellier.) Manz.

Kämmerer, *Was bedeuten die cutanen Reaktionen mit Alttuberkulin und Partialantigenen für die Prognose der Tuberkulose?* Ausgesprochen starke Anfangsrkk. mit Alttuberkulin sind als Zeichen einer kräftigen Antikörperrk. überwiegend bei Nichttuberkulösen, Unsicheren und Leichtkranken festzustellen, bedeuten daher eine günstige Prognose. Ausgesprochen schwache Rkk., überwiegend bei Schwerkranken, sind im allgemeinen bei solchen ein prognostisch ungünstiges Zeichen. Da aber Ausbleiben und Schwäche der Rk. mit einem reichlichen Antikörpergehalte einhergehen kann, ist besonders bei Tuberkulinbehandelten Zurückhaltung am Platze. Die Partialantigenrkk. liefern auch keine eindeutigen Ergebnisse. (Münch. med. Wchschr. **67**. 375—80. 26/3. München, Barackenlaz. Oberwiesenfeld u. Klin. Inst. d. II. med. Klinik.) Borinski.

Marcell Gang, *Erfahrungen mit dem Solarson.* Günstige therapeutische Resultate. (Wien. med. Wchschr. **70**. 746—48. 10/4.) Joachimoglu.

André Gratia, *Mechanismus der gerinnungswidrigen Wirkung des Hirudins.* Hirudin kann seine Wirkung in allen Stadien der Blutgerinnung entfalten, um so intensiver, in je früherem Stadium es zur Anwendung kommt. (C. r. soc. de biologie **83**. 311—13. 13/3. [28/2.*] Bruxelles, Lab. de Physiol. de l'Univ. libre.) Spiegel.

André Gratia, *Die gegenseitige Neutralisierung von Hirudin und Thrombin.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 311; vorst. Ref.) Während mit Cytozym zwar Antagonismus, aber keine eigentliche Neutralisierung eintritt, wird Hirudin durch Thrombin neutralisiert, so daß es auch beim Altern der Mischung nicht wieder wirksam wird, während für sich gealtertes Fibrinferment seine Wrkg. nicht beeinträchtigt. Erhitzen auf 56° reaktiviert das neutralisierte Hirudin. (C. r. soc. de biologie **83**. 313—14. 13/3. [28/2.*] Bruxelles, Lab. de Physiol. de l'Univ. libre.) Spiegel.

Karl Betz, *Intrauterine Cholevalspülungen bei gynäkologischen Operationen.* Empfehlung von Choleval als intrauterines Desinfiziens u. Hämostypticum. (Münch. med. Wchschr. **67**. 373. 26/3. Potsdam, Chirurg.-gynäkolog. Abt. des St. Josephs-Krankenh.) Borinski.

Karl Ullmann, *Cignolin, ein synthetisches Chrysarobinersatzmittel in der Hauttherapie.* Das Präparat stellt ein brauchbares Ersatzmittel der Chrysarobinpräparate dar. (Wien. med. Wchschr. **70**. 706—8. 3/4.) Joachimoglu.

Fonzes-Diacon, *Giftigkeit der Kakaoschalen.* Im Anschluß an die Mitteilung von Marchadier und Goujon (Journ. Pharm. et Chim. **20**. 209; C. **1920**. I. 274) teilt Vf. zwei weitere durch die Fütterung mit Kakaoschalen verursachte Vergiftungsfälle von Pferden, insbesondere Stuten, mit. (Ann. des Falsifications **13**. 34 bis 35. Jan.-Febr. Laboratoire militaire de la 16e Région.) Manz.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

J. R. Garrood, *Paraffinwachs, ein leicht zugängliches Mittel zur Behandlung von Verbrennungen.* Man läßt das Paraffin einer gewöhnlichen Kerze auf die Wunde tropfen. (Brit. Medical Journal **1920**. 539. 17/4.) Joachimoglu.

Hermann Lüdke, *Untersuchungen über die Entstehung akuter Leukämien.* Leukämie ist nicht durch Infektion mit bestimmten Bakterien bedingt. Die In-

fektion ist nur ein auslösendes Moment, das nur bei besonderer Disposition das Krankheitsbild hervorruft. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 345—48. 25/3.) JOACHIMOGLU.

H. Violle, *Fleckfieber und Agglutinationsreaktionen.* Proteusarten, Pyocyaneus, Choleravibrionen, Prodigiosus, Subtilis werden durch Fleckfieberserum agglutiniert. Je stärker ein Bacillus proteolytisch wirkt, um so stärker wird er agglutiniert. (C. r. soc. de biologie **83**. 283—84. 13/3.) JOACHIMOGLU.

E. Weil, *Über die Bewertung der Agglutinationsreaktionen bei Fleckfieber mit verschiedenen Mikroorganismen.* Polemik gegen ROCHA LIMA, der behauptet hat, daß das Fleckfieberserum außer 19b-Bacillen noch andere Bakterien agglutiniert. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 343—45. 25/3.) JOACHIMOGLU.

Raoul Tricoire, *Notizen über die Agglutination des Enterococcus durch Serum immunisierter Tiere und Anwendung dieser Reaktion bei Menschen.* Durch intravenöse Injektion des Enterococcus THIERCELIN an Kaninchen gelingt es, agglutinierendes Serum zu erhalten. Bei Infektion mit dem genannten Coccus bei Menschen ist die Agglutination für die Diagnose wichtig, wobei zu beachten ist, daß auch das Serum n. Menschen bis zur Verdünnung 1 : 200 agglutinieren kann. (C. r. soc. de biologie **83**. 293—94. 13/3.) JOACHIMOGLU.

6. Agrikulturchemie.

J. Beauverie, *Landwirtschaftliche Übersicht. I. Teil.* Besprechung neuerer Ergebnisse und Probleme der landwirtschaftlichen Wissenschaft. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**. 370—84. 30/6. 1919.) KEMPE.

Elbert C. Lathrop, *Organische Stickstoffverbindungen in Böden und Düngemitteln.* Als Schluß der Darlegungen (vgl. Vf., Journ. Franklin Inst. **183**. 169; C. **1920**. I. 514) wird noch die Wrkg. der N-haltigen Zersetzungsprodd. von Proteinen auf das Wachstum höherer Pflanzen und von Mikroorganismen betrachtet, sowie die Bindungsart und das Verhalten der N-haltigen Bestandteile natürlicher u. künstlicher organischer Dünger, über die noch sehr wenig bekannt ist. (Journ. Franklin Inst. **183**. 465—98. April.) RÜHLE.

Josef Urban, *Die Größe der Rübenknäule und der Rübenertrag.* Großknäulige Samen geben in der Regel größere Rübenerträge als kleinknäulige derselben Ernte. Zwischen der Größe der Knäule und dem Zuckergehalt der Rüben besteht nicht immer ein so deutlicher Zusammenhang, indes sind hochzuckerhaltige Sorten oft durch ein niedrigeres absolutes Gewicht der Samen gekennzeichnet. Die Knäulgröße ist ein wichtiges Kennzeichen für die Veredlung der Rübe u. sollte bei der Auslese nicht vernachlässigt werden. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **44**. 151—55. 11/3. Prag, Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Hugo Fischer, *Der Humus als Pflanzenernährer.* Eine zweckmäßig durchgeführte Humusdüngung ist wegen ihres lockernden u. die Fähigkeit, Feuchtigkeit und Luft festzuhalten, fördernden Einflusses auf den Boden und vornehmlich als Kohlensäurequelle auch für die Züchtung von Heil- und Gewürzpflanzen von Bedeutung. (Heil- u. Gewürzpfl. **3**. 203—11. März. Essen.) MANZ.

Fütterungsversuch *mit aufgeschlossenem Stroh* (*Kochstroh, Kraftstroh*). Das mit saurer Molke neutralisierte Kochstroh wurde an Schweine verfüttert u. erwies sich dabei als ein Futtermittel vom Werte guten bis sehr guten Heues. Die Verfütterung von Kochstroh an Schweine ist somit nur als ein Notbehelf zu betrachten. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **49**. 56—58. 15/2. Rütti-Zollikofen, Molkereischule.) RÜHLE.

Schluß der Redaktion: den 31. Mai 1920.

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. **Nr. 26.** (Wiss. Teil.) **30. Juni.**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Manne Siegbahn, *J. R. Rydberg.* Nekrolog. Hervorgehoben wird die Bedeutung der RYDBERGschen Konstanten für das BOHRsche Atommodell. (Physikal. Ztschr. **21**. 113—14. 1/3. [14/1.].) BYK.

C. Runge, *Woldemar Voigt.* Nekrolog. Es wird nur der Lebensgang, nicht die wissenschaftlichen Arbeiten geschildert. (Physikal. Ztschr. **21**. 81—82. 15/2. [9/1.].) BYK.

H. v. Sanden, *Nomogramme für die Funktionen 1.* $\log p = -\frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + C$ *und 2.* $\log p = -\frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T - a \cdot T + 3,3$. Vf. beschreibt Anfertigung der von BILTZ und HÜTTIG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 111; C. **1920**. I. 874) für die beiden NERNSTschen Gleichungen verwendeten Nomogramme. (Ztschr. f. anorg. und allg. Ch. **109**. 126—31. 23/12. [5/8.] 1919. Clausthal i. H., Mathemat. Inst. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

Max Born, *Das Atom.* Behandelt werden Elektronen und Kerne, Aufbau des Atoms, die positive Elektrizität, die Ladung des Elektrons, die Größe der Elektronen und Kerne, RUTHERFORDs Kerntheorie, THOMSONs Atommodell, die Röntgenspektra, der Atombau, chemische Folgerungen speziell bzgl. der Elektrovalenz, die Quantentheorie der Atome nach BOHR, der Aufbau der Kerne. (Naturwissenschaften **8**. 213—26. 19/3.) BYK.

R. Seeliger, *Rutherfords neueste Arbeiten über den Atomkern.* (Vgl. RUTHERFORD, Philos. Magazine [6] **37**. 537; C. **1919**. III. 481.) Bericht über die Arbeiten von RUTHERFORD. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **16**. 292—302. 30/3. 1920. [23/12. 1919.] Greifswald.) BYK.

A. Smekal, *Spezielle Relativitätstheorie und Probleme des Atomkerns.* Da Gemische von Isotopen im allgemeinen nicht zur Erklärung der mangelnden Ganzzahligkeit der At.-Gew. dienen können, kommt zurzeit nur die Abhängigkeit der M. von der Energie als Erklärungsprinzip in Betracht. Nimmt man eine sehr kurzwellige γ-Strahlung an, deren Wellenlänge sich schätzungsweise ermitteln läßt, so ist die Relativitätstheorie imstande, eine befriedigende Aufklärung über die Abweichung von der Ganzzahligkeit zu liefern. (Naturwissenschaften **8**. 206—7. 1/3. 1920. [18/12. 1919.] Wien.) BYK.

G. Kirsch, *Über die Beziehung zwischen Zerfallskonstante und Reichweite bei dem Bau der Atomkerne.* Die Beziehung wird von dem Standpunkt aus gedeutet, daß die Atomkerne wesentlich aus He-Kernen und Elektronen bestehen. (Naturwissenschaften **8**. 207. 12/3. 1920. [18/12. 1919.] Wien.) BYK.

Hawksworth Collins, *Die Beziehungen der chemischen Elemente zueinander.* Vf. hebt verschiedene Zahlenübereinstimmungen hervor, die sich hauptsächlich mit Atomgewicht und Maximalvalenz der einzelnen Elemente beschäftigen. Er fordert auf Grund davon einen bestimmten Zusammenhang zwischen M. und Valenz. (Chem. News **120**. 169—70. 9/4.) BYK.

see errata V. 91² p 1129

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. X. Über die Temperaturabhängigkeit der Valenzzahl. III.* (Forts. von Mitteilung VIII.: BILTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **89**. 141; C. **1915**. I. 248. — Mitteilung IX.

vgl. Biltz und Hüttig, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 89; C. **1920**. I. 874.) Um eine weitere systematische Übersicht über die *Affinität zwischen Elementen und Elementgruppen* in vergleichbaren Verbindungsreihen zu gewinnen, besonders zur Bestätigung der *Valenzisobarenregel*, sowie zur *Charakterisierung konstitutiv verschiedener Stoffe*, stellt Vf. das inzwischen über *Chloride*, *Oxyde*, *Hydrate*, *Sulfide*, *Ammoniakate* neu veröffentlichte Material zusammen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 132—44. 23/12. [5/8.] 1919. Clausthal i. H., Chem. Lab. d. Bergakad.) Groschuff.

Karl Fehrle, *Über eine neue periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **19**. 281; C. **1919**. III. 743.) Vf. nimmt an, daß die Molekeln der Elemente aus Kugelschalen zusammengesetzt sind, auf deren Oberfläche die Atome — Vf. gebraucht das Wort in einem etwas anderen Sinne wie üblich — sich bewegen, und daß sie sich dadurch voneinander unterscheiden, daß jedes eine Kugelfläche mehr enthält als die das im periodischen System vorangehende Element. Es lassen sich auf diese Weise Zahlen für die Atomgewichte ableiten, die ungefähr den wirklichen entsprechen. Die verbleibenden Abweichungen werden durch Eigenschwingungen gedeutet. (Physikal. Ztschr. **21**. 162—66. 15/3. 1920. [Juli 1919.] Freiburg i. B.) Byk.

Wilhelm Windisch und **Walter Dietrich**, *Über das Puffersystem primäres Phosphat—Bicarbonat—freie Kohlensäure an Stelle des Puffersystems primäres Phosphat—sekundäres Phosphat.* (Biochem. Ztschr. **102**. 141—50. 28/2. 1920. [13/11. 1919.] — C. **1920**. I. 782.) Rammstedt.

Harry B. Weiser und **Edmund B. Middleton**, *Adsorption durch Niederschläge.* II. (Vgl. Weiser u. Sherrick, Journ. Physical Chem. **23**. 205; C. **1919**. III. 408.) Da der erste Schritt bei der Fällung eines Kolloids durch einen Elektrolyten die Neutralisation der elektrischen Ladung durch Adsorption eines Ions von entgegengesetzter Ladung ist, so müssen bei dem Vorgange zwei adsorbierende Stoffe beteiligt sein, nämlich die elektrisch geladenen und die elektrisch neutralen Partikel. Die Menge eines gegebenen Elektrolyten, der durch ein gefälltes Kolloid mitgerissen wird, ist demnach bestimmt a) durch die Adsorption der elektrisch geladenen Teilchen während der Neutralisation, b) durch die Adsorption der elektrisch neutralen Teilchen während der Agglomeration und des Absetzens. Vernachlässigung dieses letzten Punktes hat zu der falschen Ansicht geführt, daß die Mengen der fällenden Ionen, die durch ein gefälltes Kolloid mitgerissen werden, äquivalent sind. Die Adsorption äquivalenter Mengen fällender Ionen neutralisiert eine bestimmte Kolloidmenge, vorausgesetzt, daß die stabilisierende Wirkung des Ions von gleichem Vorzeichen wie das Kolloid konstant gehalten wird. Die von den neutralen Teilchen adsorbierten Mengen ändern sich mit der Natur des adsorbierenden Mediums, der Natur des adsorbierten Ions und mit der Konz. des Ions in der Lsg. Die Best. der Adsorptionswerte bei der Fällungskonz. führt nicht zu vergleichbaren Werten. Die von Freundlich gefundene Veränderlichkeit der Adsorptionswerte mit der Äquivalenz ist sowohl auf analytische Fehler wie auf die sich ändernde Konz. und Adsorbierkeit der Ionen zurückzuführen.

Es wurden die Fällungskonzz. einiger Säuren und Salze und die Adsorptionswerte der Phosphat-, Citrat-, Tartrat-, Oxalat-, Sulfat-, Jodat- und Dichromationen gegen kolloidales Ferrioxydhydrat nach Péan de St. Gilles bestimmt. Die einwertigen Ionen werden so schwach adsorbiert, daß der gefällte Nd. schon beim Waschen wieder peptisiert wird. Die Mengen der adsorbierten Ionen sind nicht einmal angenähert äquivalent. Die Reihenfolge ist die oben gegebene, wobei das Phosphation am stärksten, das Dichromation am schwächsten adsorbiert wird. Die durch direkte Analyse bestimmte Reihenfolge ist eine andere. Neben der Valenz und der Adsorbierbarkeit der fällenden Ionen spielt bei Best. der Fällungswerte auch der Dissoziationsgrad eine Rolle, ferner die Hydrolyse gewisser Salze, die

stabilisierende Wrkg. der Ionen von gleichem Vorzeichen wie das Kolloid, die Beweglichkeit der Ionen, die Koagulationsgeschwindigkeit und die Art der Best. der kritischen Konzz. Die Reihenfolge der Fällungswerte ist dieselbe für Säuren und ihre K-Salze, abgesehen davon, daß die ersteren in höherer Konz. fällen, weil das adsorbierte H-Ion das Kolloid stabilisiert. Zwischen Fällungswerten u. Ionisationskonstanten ist keine Beziehung vorhanden. Die Reihenfolge der Fällungswerte der K-Salze ist, mit dem kleinsten beginnend: Ferrocyanid, Ferricyanid, Dichromat, Tartrat, Sulfat, Oxalat, Chromat, Jodat, Bromat, Thiocyanat, Chlorid, Chlorat, Nitrat, Bromid, Jodid u. Formiat. Die Fällungswerte der Salze mehrbasischer Säuren liegen nicht dicht zusammen. Die Ionen höchster Valenz scheinen am leichtesten adsorbiert zu werden. Ausnahmen hiervon müssen auf den besonderen Charakter der Ionen zurückgeführt werden. (Journ. Physical Chem. **24**. 30—73. Jan. 1920. Abt. f. Chemie d. RICEschen Inst., Houston, Texas.) J. MEYER.

Wilder D. Bancroft, *Gegenseitige Einwirkung von Solen.* Wenn positiv geladene Gelatine mit einem negativ geladenen Sol oder umgekehrt zusammengebracht wird, so tritt über ein gewisses Konzentrationsgebiet Fällung ein. Wenn zwei in W. peptisierte Sole gemischt werden, so vermag die gegenseitige Adsorption die Adsorption des W. so zu vermindern, daß Fällung eintreten muß. Gegenseitige Adsorption kann auch bei gleichen Ladungszeichen eintreten. (Journ. Physical Chem. **24**. 21—29. Jan. CORNELLs Univ.) J. MEYER.

Sven Odén, *Die automatisch registrierende Sedimentiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme.* Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird gemessen durch kontinuierliches Wägen der auf eine hängende Platte niederfallenden Teilchen. Nach beendigtem Vers. wird durch Auszählen der Teilchenzahl im Ultramikroskop der mittlere Äquivalentradius des Sediments annähernd berechnet. Verss. mit einer durch Gelatine geschützten AgBr-Emulsion lassen einen wesentlichen Einfluß der beim Sedimentieren oft eintretenden (reversiblen) Aggregationen der Teilchen erkennen. (Kolloid-Ztschr. **26**. 100—21. März. [18/7. 1919.] Upsala.) LIESEGANG.

Wa. Ostwald, *Zur Frage der Unterscheidung molekularer und kolloider Lösungen.* Molekulare Lsgg. zeigen Gefrierpunktserniedrigung, kolloidale nicht. Letztere müssen ein vollständig gleichmäßig zusammengesetztes Eis ergeben. Durch Gefrieren und Unters. der Zus. des entstandenen Blocks muß man entscheiden können, ob es sich um eine molekulare oder kolloidale Lsg. handelte. — Zur Unters. der Seigerungserscheinungen hat dies OSANN (Lehrb. d. Eisenhüttenk. **1**. 528. 1915) schon benutzt. Aus seinen Bildern ist zu erkennen, daß S und C in Fe mindestens zum Teil kolloid, Mn und P in Fe mindestens zum Teil molekular gel. sind. (Kolloid-Ztschr. **26**. 138—40. März. [2/12. 1919.] Großbothen.) LIESEGANG.

G. Szivessy, *Stand der experimentellen Forschung über die optischen Wirkungen des elektrischen Feldes (mit Ausschluß der Starkeffektes).* Der Bericht umfaßt elektrische Doppelbrechung, Theorien der elektrischen Doppelbrechung, die KERRsche Konstante bei festen Körpern, bei Fll. und Gasen, sowie ihre Messung, Abhängigkeit der KERRschen Konstante von der Temp. und der chemischen Beschaffenheit, die Dispersion der KERRschen Konstante, die Trägheit der elektrischen Doppelbrechung, die absol. Verzögerungen, den elektro-optischen Dichroismus. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **16**. 241—83. 30/3. 1920. [5/6. 1919.] Münster i. W., Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Eric K. Rideal, *Überpotential und katalytische Wirksamkeit.* Bei dem Freiwerden von *Wasserstoff*gas an einer Elektrodenoberfläche, von *Sauerstoff* an Anoden, bei der Abscheidung von Metallen u. Metallhydroxyden an Elektrodenoberflächen usw. tritt stets ein „*Überpotential*“ (gegenüber dem sich aus den Beziehungen der freien Energie ergebenden Potential) auf. Vf. zeigt, daß das Überpotential ein

Maß für die zur „*Desorption*" des H von einer Metalloberfläche erforderliche Energie ist. Metalle mit niedriger latenter Desorptionswärme sind katalytisch wirksam, wobei die Wirksamkeit mit abnehmendem Überpotential wächst. Metalle mit Überpotentialen oberhalb 0,455 Volt sind katalytisch unwirksam; kein Metall kann eine 1,80 Volt übersteigende Überspannung besitzen. Die berechneten Werte der katalytischen Wirksamkeit der Metalle stehen im Einklang mit Sabatiers qualitativen Beobachtungen. Für den Mechanismus des Desorptionsvorganges wird vom Vf. eine auf die Strahlungshypothese gegründete Erklärung vorgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc **42**. 94—105. Jan. 1920. [13/11. 1919.] Urbana, Ill. Univ. Departm. of Phys. Chem.) Bugge.

C. H. Bailey, *Eine einfache Wasserstoffelektrode.* Vf. beschreibt Bau u. Handhabung einer einfachen *Wasserstoffelektrode* mit kurzem Abstand zwischen platinierter Elektrode u. Kontakt mit der KCl-Lsg. Die Elektrode ist besonders geeignet für die Best. der *H-Ionenkonz.* von wss. Auszügen von *Nahrungsmitteln* (z. B. *Weizenmehl*), kommt rasch ins Gleichgewicht und ist leicht zu reinigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 45—48. Jan. 1920. [25/9. 1919.] St. Paul, Minnesota. Agric. Exper. Stat.) Bugge.

M. J. Huizinga, *Die Gleichrichterwirkung von Krystalldetektoren.* (Physikal. Ztschr. **21**. 91—97. — C. **1919**. III. 457.) Byk.

Charles A. Kraus, *Die Form der Leitvermögenfunktion bei verdünnten Lösungen.* Washburn hat (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 122; C. **1918**. I. 1118, vgl. ferner Weiland, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 131; C. **1918**. I. 1114) im Anschluß an Ausführungen von Kraus u. Bray, nach denen das Massenwirkungsgesetz nur angenäherte Gültigkeit besitzt (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1315; C. **1913**. II. 2078) ein Verf. zur Extrapolierung von Λ_0 ausgearbeitet und dabei die Annahme gemacht, daß bei großen Verdünnungen die Funktion $C\Lambda^2/\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)$ sich asymptotisch zu einer der C-Achse parallelen Linie einem Grenzwert nähert. Vf. erörtert die Berechtigung dieser Annahme und der daran geknüpften Schlußfolgerungen, wobei er zu einem ablehnenden Ergebnis kommt. Das Massenwirkungsgesetz stellt nicht unbedingt für wss. Lsgg. starker Elektrolyte einen Grenzfall der Leitvermögensfunktion dar. Es ist ein idealer Ausdruck, der niemals Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann, ein Grenzfall, dem man sich je nach der Natur des Lösungsmittels und des Elektrolyten, sowie bei gegebenem Lösungsmittel und Elektrolyten je nach der Temp. mehr oder weniger ausgesprochen nähert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1—18. Jan. 1920. [22/7. 1919.] Worcester, Mass. Clark-Univ.) Bugge.

Gustaf Arvidsson, *Eine Untersuchung über die Ampèreschen Molekularströme nach der Methode von A. Einstein und W. J. de Haas.* (Vgl. E. Beck, Ann. der Physik [4] **60**. 109; C. **1919**. III. 942.) Die Versuchsanordnung des Vfs. war die ursprüngliche von Einstein und de Haas. Die Resultate stimmen mit denen von Beck und nicht mit denen von Einstein und de Haas überein. Das Verhältnis Ladung zur Masse des Elektrons fällt doppelt so groß aus wie nach Einstein und de Haas und also auch doppelt so groß aus wie der theoretische Wert. Nach dem Vf. liegt in dem Werte der Sättigungsmagnetisierung noch eine große Unsicherheit. (Physikal. Ztschr. **21**. 88—91. 15/2. 1920. [Oktober 1919.] Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

A. D. Fokker, *Über den Beitrag, den die Polarisations- und Magnetisierungselektronen zum elektrischen Strome liefern.* Die für die Elektronentheorie der Materie wichtige Frage wird als ein Variationsproblem behandelt. Das Relativitätstheorem wird bei der Ableitung nicht benutzt, aber die erhaltenen Gleichungen entsprechen trotzdem der Bedingung der Kovarianz im Sinne der Relativitätstheorie. (Philos. Magazine [6] **39**. 404—15. April. Leiden.) Byk.

Hans Th. Wolff, *Betrachtungen über den radioaktiven Zerfall des Atomkernes.* (Vgl. F. A. LINDEMANN, Philos. Magazine [6] **30**. 560; C. **1915**. II. 1277.) Der einfache Zusammenhang zwischen der Zerfallskonstante einer radioaktiven Substanz und der Geschwindigkeit, mit welcher die α-Partikeln zur Beobachtung gelangen, ist am leichtesten zu verstehen, wenn man letzteren im Atomkern die gleiche Umlaufsgeschwindigkeit zuschreibt. (Physikal. Ztschr. **21**. 175—78. 1/4. 1920. [Okt. 1919.] Dresden.) BYK.

Heinrich Rausch von Traubenberg, *Über das Eindringen von Kanalstrahlen in feste Körper.* Beobachtungen über das Eindringen der Kanalstrahlen, den Durchgang der Kanalstrahlen durch feste Körper, die Reflexion von Kanalstrahlen an festen Körpern, die Emission von Elektronen beim Anprall von Kanalstrahlen auf feste Körper, sowie Sekundärstrahlen. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **16**. 283—92. 30/3. 1920. [9/12. 1919].) BYK.

J. E. Lilienfeld, *Entgegnung auf Herrn E. Wagners „Bericht über das kontinuierliche Röntgenspektrum.* (Vgl. WAGNER, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **16**. 190; C. **1920**. I. 354.) Antikritik, die sich auf die homogene Strahlung, die Ionisationsmessung, Verss. bei gleicher Spannung u. verschiedener Strombelastung der Röhre erstreckt. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **16**. 303—11. 30/3. [1/1.] Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

A. Korn, *Eine mechanische Theorie der Serienspektra.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **20**. 491; C. **1920**. I. 60.) Vf. gibt eine mechanische Erklärung des die Spektraltheorie beherrschenden Wechselwirkungsgesetzes. (Physikal. Ztschr. **21**. 97—100. 15/2. 1920. [6/10. 1919].) BYK.

Wilhelm Traub, *Die Dispersion der Luft im ultravioletten Spektrum.* Die Bestst. wurden nach der JAMINschen Interferenzmethode mit Flußspatoptik ausgeführt. Als Ausgangspunkt wurde die grüne Hg-Linie gewählt, für die $(n-1)\cdot 10^7 = 2932{,}74$ gefunden wurde. Vf. hält die vierte Stelle für gesichert. Die Dispersion der Luft wurde bis zu 1854 Angströmeinheiten hinab untersucht. Die Beobachtungen lassen sich durch die Dispersionsformel:

$$\frac{5\,517\,160 \cdot 10^{-8}}{199{,}5534 - 10^{-8}\lambda^{-2}} + \frac{45\,803 \cdot 10^{-8}}{43{,}8193 - 10^{-8}\lambda^{-2}}$$

darstellen, der zwei Eigenwellenlängen von Elektronengattungen entsprechen. Die erste von 1511 Angström wird dem O_2 zugeschrieben. (Ann. der Physik [4] **61**. 533—48. 16/3. 1920. [9/9. 1919.] Tübingen, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Otto Meissner, *Colorimetrische Untersuchungen. V.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **20**. 443; C. **1920**. I. 60.) Bei vorgenommenen Filterprüfungen ergab sich das Minimum der Helligkeit bei der Betrachtung durch das am besten passende Sperrfilter, das Maximum durch das geeignetste Durchlaßfilter. Die Reinheit der Farben im 24-teiligen Farbenkreis der OSTWALDschen Farbenfibel wurde untersucht. Proben von Tuchen bestätigten den Eindruck, daß die sogen. dunkelklaren Farben einen besonders schönen gesättigten Eindruck machen. (Physikal. Ztschr. **21**. 159 bis 162. 15/3. 1920. [18/8. 1919.] Potsdam.) BYK.

Hermann Senftleben und **Elisabeth Benedict**, *Über die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 144; C. **1919**. III. 147). Nach den experimentellen und theoretischen Ergebnissen der früheren Arbeit ist das Verhalten der Flammen dem eines kolloidalen Mediums analog. Wie bei einem solchen sind auch die optischen Eigenschaften der Flamme durch die Beugung des Lichts an den fein verteilten Teilchen bedingt. (Kolloid-Ztschr. **26**. 97—100. März 1920. [Nov. 1919]. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Frederick G. Keyes, *Über die Aufstellung der absoluten Temperaturskala.* Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 589; C. **1919**. III. 915) folgende Zustands-

gleichung abgeleitet: $p = RT/(v - \delta) - A/(v - l)^2$, in der p den Druck, v das Vol. und T die Temp. in der absoluten Skala bedeuten. Die Konstante δ ist für atmosphärischen N eine Funktion des Vol. Die gute Übereinstimmung der berechneten Drucke mit den experimentell von Amagat für atmosphärischen N zwischen 0 u. 200° gefundenen Drucken bis hinauf zu 1000 Atmosphären legte es nahe, die Anwendung der Gleichung für atmosphärischen N auf die Aufstellung der absol. Temperaturskala zu untersuchen. Die Differenz zwischen den nach der Gleichung berechneten und den von Amagat beobachteten Drucken liegt stets unterhalb der Versuchsfehler; bei konstantem Vol. ist der Druck eine lineare Funktion der Temp. Aus der ziemlich genau linearen Form der Kurven bei verhältnismäßig hohen Drucken läßt sich schließen, daß bei den bei Messungen mit dem Gasthermometer angewandten niedrigen Drucken die Zunahme des Druckes mit der Temp. sehr genau linear sein muß. Für das Gasthermometer mit konstantem Vol. ergibt sich also, daß die Ablesungen unmittelbar in absolutem Temperaturmaß erfolgen und deshalb keine Korrektion erfordern. Für N-Thermometer mit konstantem Druck ist die Korrektionsgleichung:

$$t_a - t = 5{,}74 \times 10^{-3}\, t - 3{,}31^{-3}\,(2 + \varepsilon t)\, t/(1 + \varepsilon t).$$

Hierin ist der Druck 1000 Atmosphären, t_a die Ablesung in absol. Skala, t die der Gasskala, $\varepsilon = 0{,}00366$. Der mittlere Wert für εa_p ist für N zwischen 0 und 100° gleich $\varepsilon + 1{,}098 \times 10^{-8}\, p - 4{,}24 \times 10^{-14}\, p^2$ (Druck in mm). Die Gleichung für den Koeffizienten für das N-Thermometer mit konstantem Vol. ergibt sich zwanglos aus der Zustandsgleichung für N zu

$$\varepsilon a_v = 0{,}0036612 + 1{,}0207 \times 10^{-8}\, p_0,$$

(p_0 in mm gemessen). Tabellarisch werden die für den Nullpunkt der absol. Skala für verschiedene Ausdehnungskoeffizienten berechneten Werte mitgeteilt; das Mittel ist 273,137°. Der mittlere korrigierte Kp. des *Schwefels* ist für das Gasthermometer mit konstantem Druck in absol. Maß 444,54, während der Mittelwert für das Thermometer mit konstantem Vol. 444,52 beträgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 54—59. Jan. 1920. [29/9. 1919.] Cambridge, Mass. Inst. of Technol.) Bugge.

Edward W. Washburn und **John W. Read**, *Berichtigung zu der Arbeit: Die Gesetze „konzentrierter" Lösungen. VI. Das allgemeine Siedepunktsgesetz.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 729; C. **1919**. III. 908.) Einige Zahlen werden berichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 106. Jan.) Bugge.

A. L. Bernoulli, *Bildungswärmen berechnet aus der Wellenlänge von Absorptionsstreifen.* Es soll aus den Wellenlängen je eines Absorptionsstreifens einer chemischen Verb. und ihrer Komponenten die Bildungswärme dieser Verb. berechnet werden. Unter der Annahme, daß jedes Atom eines reagierenden Elements von so viel Elektronen umkreist wird, als dessen Valenz in der zu bildenden Verb. entspricht, wird für die Gesamtenergie U dieser Valenzelektronen im Mol. eines Stoffs vom Molekulargewichte M die Gleichung $U = N \cdot 2e\varphi H \sqrt{\frac{M}{n \cdot m}} \cdot v$ abgeleitet, wo N die Avogadrosche Konstante $6{,}175 \cdot 10^{23}$, n die Anzahl der Elektronen von der Ladung e und der Masse m, H das atomare Magnetfeld, v die Umlaufszahl pro Sekunde der Elektronen und die mit ihr identische Schwingungszahl des ausgesandten Lichts, u. $\varphi = nf$ das Prod. aus Elektronenzahl n u. der Bahnfläche f in qcm ist, welche der Radius Vector eines Elektrons bei jedem Umlauf beschreibt. φH, die universelle Kraftlinienzahl, ist vom Vf. zu $\mu = 2{,}231 \cdot 10^{-7}$ ermittelt worden. Für C, O und CO_2 berechnen sich die Elektronenenergieen $U_1 = + 2eN\mu \sqrt{\frac{C}{4m}} \cdot v_1$, $U_2 = -4eN\mu \sqrt{\frac{O}{2m}} \cdot v_2$ und $U = + 2eN\mu \sqrt{\frac{CO_2}{8m}} \cdot v'$. Die

Vorzeichen beziehen sich auf die elektrostatischen Ladungen. Es muß nun sein die Bildungswärme des CO_2 $Q = (U_1 + U_2) - U'$. Setzt man für die Konstanten die betreffenden Werte ein, rechnet auf Kilogrammcalorien um und berücksichtigt die LINDEMANNsche Beziehung zwischen der ultraroten Eigenfrequenz und dem F. in absol. Zählung, so ergibt sich allgemein:

$$Q = 0{,}01128 \left[\left(\sqrt{\frac{T_1}{\alpha\, v_1^{2/3}}} - \sqrt{\frac{T_2}{\beta\, v_2^{2/3}}}\right) - \sqrt{\frac{T'}{(\alpha + \beta - \delta)\, v'^{2/3}}}\right],$$

wo α und β die Anzahl der Valenzen der beiden reagierenden Atome, δ die Anzahl der Atome des zweiten Stoffs, T die FF. und v die Atom- und Molekularvolumina sind. Für festes CO_2 ergibt sich hieraus die Bildungswärme 108,3 Cal., während 106,0 gefunden wurde. In mehreren Tabellen werden die Bildungswärmen der Alkalihalogenide und des Quarzes, einiger Oxyde und Sulfide mehrwertiger Elemente, sowie einiger Schwermetallhalogenide berechnet u. mit den experimentell gefundenen verglichen. In einzelnen Fällen treten erhebliche Abweichungen auf. (Helv. chim. Acta 2. 720—28. 1/12. [1/11.] 1919. Physikal.-chem. Anstalt d. Univ. Basel.) J. MEYER.

Allen Edwin Stearn und **G. McP. Smith**, *Eine Untersuchung der Verdünnungswärmen gewisser wässeriger Salzlösungen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 32; folg. Ref.) Vff. haben die reversible molare *Verdünnungswärme* folgender Salze u. Salzgemische bestimmt: NaCl, KCl, $SrCl_2$, Gemische von NaCl : KCl, NaCl : $^1/_2$ $SrCl_2$. KCl : $^1/_2$ $SrCl_2$, KCl : $SrCl_2$ (bei verschiedenen Konzz. zwischen 3,2-n. und 0,2-n.). Die Verdünnungswärme ist für NaCl u. KCl negativ. Im Lichte der Gleichung: $L_D = R\, T^2 \frac{d\, l\, n\ p/p_0}{d\, T}$, worin L_D die molare Verdünnungswärme, p der Dampfdruck der Lsg., und p_0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei derselben Temp. ist, bedeutet dies, daß der Ionisationsgrad mit wachsender Temp. zunimmt. Dies steht im Gegensatz zu experimentellen Ergebnissen von NOYES (Carnegie Inst. Publications **63**. 339). Vff. nehmen an, daß mit steigender Verdünnung die in der Lsg. vorhandenen Komplexe unter Aufnahme von Wärme zerfallen. Die Verdünnungswärmen für Lsgg. von Salzgemischen lassen kein additives Verhalten gegenüber den Wärmeeffekten der einzelnen Komponenten bei äquivalenten Konzz. erkennen. Alle beobachteten Erscheinungen können unter Zugrundelegung der WERNERschen Theorie der Verbb. höherer Ordnung erklärt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 18—32. Jan. 1920. [5/8. 1919.] Urbana, Ill. Univ.) BUGGE.

G. McP. Smith, **Allen E. Stearn** und **R. F. Schneider**, *Eine Untersuchung der Verdünnungswärmen von Lösungen von Bariumchlorid und Bariumnatriumchloridgemisch.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 18; vorst. Ref.) Die reversible molare Verdünnungswärme wurde für 3,2-, 2,8- und 1,6-n. Lsgg. von $BaCl_2$ und für 3,2-, 1,6- und 0,4-n. Lsgg. des Salzgemisches *NaCl* : $^1/_2$*$BaCl_2$* bestimmt. Die Verdünnungswärmen des Salzgemisches setzen sich nicht additiv aus den Wärmeeffekten der Einzelbestandteile bei äquivalenten Konzz. zusammen. $BaCl_2$ verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich wie $SrCl_2$. Diese Beobachtungen lassen sich ebenso wie die an Sr-Salzgemischen auf Grund der B. von Verbb. höherer Ordnung erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 32—36. Januar 1920. [5/8. 1919.] Urbana, Ill.) BUGGE.

B. Anorganische Chemie.

Arthur Rosenheim, *Einige Nomenklaturfragen der anorganischen Chemie. Zu dem gleichnamigen Aufsatz von A. Stock.* (Ztschr. f. angew. Ch. **32**. 373; C. **1920**. I. 239.) Im Zusammenhang mit der bestehenden gesamten Nomenklatur anorganischer Verbb. sind gegen den Vorschlag von STOCK (l. c.), die Einfügung der Wertigkeit in die Formeln, so einfach der Vorschlag auch zunächst erscheint, doch sehr

schwere Bedenken vorzubringen, die näher begründet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 79; nachf. Ref.) (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 78—79. 2/4. [13/2.] Berlin.) RÜHLE.

Alfred Stock, *Bemerkungen zum vorstehenden Aufsatz über Nomenklaturfragen der anorganischen Chemie.* Vf. findet die Bedenken ROSENHEIMS (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 78; vorst. Ref.) nicht so schwerwiegend, daß sie die Einbürgerung der empfohlenen Wertigkeitsbezeichnung hindern sollten, die ganz wohl unabhängig von einer Neuregelung der anorganisch-chemischen Nomenklatur geschehen kann. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 79—80. 2/4. Berlin-Dahlem.) RÜHLE.

E. B. R. Prideaux und **R. M. Caven**, *Die Verdampfung konzentrierter und gesättigter Lösungen von Ammoniumnitrat, Dampfdrucke, Lösungswärmen und Hydrolyse.* Die Dampfdrucke stehen in Beziehung zu der Schnelligkeit, mit der die Verdampfung erfolgt, und lassen angenähert die zum Verdampfen erforderliche Wärme berechnen. Vf. erörtert die Best. des Dampfdrucks in diesem Sonderfalle mit dem Tensimeter von JOHNSTON (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 330; C. **1908**. II. 17) und seine Änderungen mit der Temp. und Konz. der Lsgg. Ebenso wird die Best. der latenten Verdampfungswärmen und deren Änderungen mit Temp. und Konz. der Lsgg. besprochen. Die Hydrolyse des $NH_4 \cdot NO_3$ in wss. Lsg. beim Eindampfen in säurebeständigem Gefäße ist sehr gering, und der Verlust nicht wahrnehmbar. Ein beträchtlicher Verlust tritt dagegen ein, wenn das Eindampfen in eisernem Gefäß geschieht, unter gleichzeitiger Korrosion des Fe durch die freie HNO_3 und Verunreinigung des rückständigen Salzes. In Gefäßen aus Al wird wegen der Beständigkeit des Al gegen HNO_3 ein Verlust von NH_3 fast völlig vermieden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**. T. 353—55. 15/9. 1919. Nottingham, University College, u. Darlington, Technical College.) RÜHLE.

Alexander Smith, **Herbert Eastlack** und **George Scatchard**, *Die Umwandlung von trockenem Ammoniumchlorid.* Verss. mit *Ammoniumchlorid*, das 45 Tage bei 155—165° oder 3 Jahre bei Zimmertemp. mit P_2O_5 in hohem Vakuum getrocknet war, zeigten, daß die mit gewöhnlichem NH_4Cl bei 184,5° erfolgende Umwandlung in eine andere krystalline Form bei derselben Temp. mit dem getrockneten Salz vor sich geht. Bei den thermischen Messungen des Übergangspunktes im Vakuum können sich Unklarheiten aus den größeren thermischen Effekten der Dest. ergeben. Die WEGSCHEIDERschen Erklärungsverss. für die anormale Dampfdichte des getrockneten NH_4Cl, wonach die Umwandlung in Abwesenheit von W. nicht erfolgen kann, sind unhaltbar (vgl. R. ABEGG, Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 607; C. **1908**. II. 485). (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1961—69. Dez. [28/8.] 1919. New York, N. Y. Columbia Univ., Chem. Lab.) BUGGE.

A. Landé, *Störungstheorie des Heliumatoms.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **20**. 228; C. **1919**. III. 477). Die exakte Störungstheorie im astronomischen Sinn und Quantelung für das He-Atom wird ausgeführt. Die früheren Überschlagsrechnungen werden dabei teils bestätigt, teils berichtigt. Der Fortschritt besteht in der konsequenten Berücksichtigung der Bahnstörungen und in einer neuen Quantelung der Bahnneigungen, welche nur zwei Seriensysteme (He_I und He_{II}) zuläßt. (Physikal. Ztschr. **21**. 114—22. 1/3. 1920. [17/8. 1919].) BYK.

Gerad L. Wendt, *Die Ozonform des Wasserstoffs.* W. DUANE u. G. L. WENDT konnten zeigen (Physical Review **10**. 116), daß H_2 unter der Einw. von α-Strahlen aktiv wird, und daß er dabei sein Volumen vermindert. Der aktive H_2 greift Schwefel unter B. von H_2S an. $KMnO_4$-Lsg. wird durch ihn unter Abscheidung von MnO_2 reduziert. $HMnO_4$ liefert ein farbloses Mn-Salz. As_2O_3 liefert AsH_3; P gibt PH_3. Hg scheint ein gelbes Hydrid zu bilden, das beim Erhitzen zerfällt. Die aktive H-Form ist instabil und reagiert nur 3—5 Min. nach der Entstehung. Leitet man aktiven H_2 durch eine Röhre, die mit fl. Luft gekühlt ist, so ist der

austretende H_2 inaktiv. Die aktive H-Form muß ein höheres Mol.-Gew. als H_2 haben, da sie sich daraus unter Kontraktion bildet. Die Unterss. von Langmuir (Amer. Chem. Journ. **37**. 417; C. **1915**. I. 1250) u. von Dempster (Philos. Magazine [6] **31**. 428; C. **1916**. II. 84) unterstützen diese Annahme. (Proc. National Acad. Sc. Washington **5**. 518—21. Nov. [22/9.] 1919. Univ. Chicago.) J. Meyer.

Jean Sterba-Boehm, *Beitrag zur Kenntnis des Scandiums. (II.)* (1. Mitt. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 289; C. **1914**. II. 387.) *Scandiumfluorid*, ScF_3, konnte weder nach dem Verf. von Crookes, noch durch Fällung von Scandiumformiat mit NH_4F u. HCl rein erhalten werden, da die Eigenschaften des gefällten Prod. ein Auswaschen nicht erlauben. Löst man jedoch äußerst fein verteiltes Scandiumoxyd, wie es durch Calcination von Scandiumoxalat im O-Strom bei möglichst niedriger Temp. erhalten wird, oder Scandiumhydroxyd in 40%ig. HF, so erhält man eine Lsg., aus der Sc erst durch einen großen Überschuß NH_3 unvollständig gefällt wird. Eine Isolierung der zweifellos darin enthaltenen *Scandiumfluorwasserstoffsäure* gelang nicht. Beim Eindunsten der gesättigten Lsg. bei gewöhnlicher Temp. im Luftstrom scheidet sich HF-haltiges ScF_3 ab, das bei 150 bis 180° reines ScF_3 liefert. Durch Erhitzen von Scandiumammoniumfluoriden läßt sich das Fluorid nicht erhalten, da es sich bei der Temp. der NH_3-Abgabe bereits teilweise in Oxyd verwandelt. Swl. in W., verd. HCl und HNO_3, etwas leichter in h. konz. HCl und HNO_3, langsam, aber beträchtlich l. in HF. Zll. in Alkalicarbonaten, namentlich $(NH_4)_2CO_3$, daraus durch Säuren wieder fällbar; ll. in Fluoridlsgg.; aus einer Lsg. in konz. AgF-Lsg. wurden geringe Mengen sll. Krystalle erhalten, die vermutlich Scandiumsilberfluorid sind. Beim Schmelzen von ScF_3 mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten hinterbleibt F-freies, äußerst fein verteiltes Oxyd. — *$(NH_4)_3ScF_6$* ist entgegen den Angaben von R. J. Meyer (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **86**. 257; C. **1914**. I. 1872) in Lsg. nur in Ggw. von NH_4F beständig. In einer Lsg. des reinen Doppelfluorids in W. bildet sich in der Wärme oder nach einigen Tagen beim Stehen ein mikrokrystallinischer Nd. von *NH_4ScF_4*, der stark sauer reagiert und bei längerer Berührung mit W. in ScF_3 übergeht. Aus einer kalt gesättigten, mit 1,5% NH_4F versetzten Lsg. von $(NH_4)_3ScF_6$ krystallisiert neben wenig NH_4ScF_4 *$(NH_4)_2ScF_5$*, das in reinem Zustande durch kurzes Schütteln einer Lsg. von 1,75 g NH_4F in 100 ccm W. mit 5,5 g $(NH_4)_3ScF_6$ erhalten werden kann. Tetragonale Krystalle, in W. erheblich weniger l. als NH_4ScF_4, die Lsgg. werden bei Zimmertemp. rasch milchig. Höhere Fluoride als $(NH_4)_3ScF_6$ konnten nicht dargestellt werden. Die Koordinationszahl von Sc ist daher 6. Die Eigenschaften der Scandiumfluoride bestätigen die Voraussage von Mendelejew, daß Sc den Übergang von Ca zu Ti bilden würde. Die Analyse der untersuchten Verbb. gab erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten befriedigende Resultate. Scandium wurde durch Glühen bestimmt, anfangs über sehr kleiner Flamme, da anderenfalls ein Teil des Fluorids unzers. bleibt. Zur NH_3-Best. wurden die fein gepulverten Substanzen mit W. über Nacht stehen gelassen und in Ggw. von capillaren Glasstäbchen mit Kalilauge destilliert. F wurde nach Abscheidung von Sc mit KOH als CaF_2 bestimmt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 185—95. 20/2. 1920. [7/11. 1919.] Prag, Chem.-pharmaz. Inst. der tschech. Univ.) Richter.

Ed. Chauvenet, *Über einige Verbindungen des Zirkoniums und über die Hydrolyse seiner Salze.* Zusammenfassung von Arbeiten, über die schon früher referiert worden ist. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 821. 1234. **158**. 128. **164**. 630. 727. 816. 864. 946. **165**. 25. **166**. 781. 821. **167**. 24. 126; Ann. de Chimie [8] **28**. 536; C. **1912**. I. 1689. II. 17. **1913**. I. 1859. **1914**. I. 856. **1917**. II. 151. 152. 450. 672. **1918**. II. 514. 515. **1919**. I. 78.) Nachzutragen ist folgendes. *Zirkoniumnitrid* (mit **Bruère**). Bei 195° liefern alle Ammoniakadditionsverbb. des Zirkoniumchlorids die Verb. mit $4NH_3$; diese geht bei 225° bis 250° unter Verlust von HCl in das

Amid $Zr(NH_2)_4$ über, das sich bei höherer Temp. zunächst in das *Imid* $Zr(NH)_2$ (nicht rein erhalten) und schließlich bei 350° in das Nitrid Zr_3N_4 verwandelt. Grauweiß. Wird durch W. nicht verändert. Schmelzendes KOH zers. das Nitrid in ZrO_2 und NH_3. Dasselbe Nitrid entsteht auch durch Erhitzen von Zirkoniumchlorid im NH_3-Strom oder von $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$ im N-Strom zwischen 350—650°. Die angeblich auf diesem Wege erhaltenen Nitride Zr_2N_3 (Mallet, Amer. Journ. Science, Silliman [2] **28**. 349; Jahresber. **1859**. 145) und Zr_3N_8 (Wöhler, Poggendorffs Ann. **48**. 94) scheinen nicht zu existieren. (Ann. de Chimie [9] **13**. 59—86. Jan.-Febr.) Richter.

Wilhelm Biltz und **Gustav F. Hüttig**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. IX. Über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Mangans und Eisens.* (VIII. Mitteilung vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **89**. 141; C. **1915**. I. 248.) Vff. untersuchten, ähnlich wie bei den Verbb. des Co und Ni (Biltz, Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 688; Biltz und Fetkenheuer, Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 163. **89**. 97. 134; C. **1913**. II. 2098. **1915**. I. 246. 247.), die *Zustandsdiagramme für die Ammoniakverbb. der Halogenide des zweiwertigen Mangans und Eisens* im Gebiete fest-gasförmig.

Manganchlorür-Ammoniakate: wasserfreies Manganchlorür (blaßrosa) sättigt sich schnell erst bei niederer Temp. (feste CO_2 + A.) mit NH_3. Im Abbau geht das hierbei entstandene *Hexamminmanganochlorid*, $MnCl_2 \cdot 6NH_3$ (rein weiß) zunächst in Mischkrystalle des Hexammins mit Diammin, bezw. in *Diamminmanganochlorid* (474 mm bei 76,5°), dann in *Monamminmanganochlorid* (408 mm bei 229,9°) über. — *Manganobromür-Ammoniakate* (rein weiß): *Hexamminmanganobromid*, $MnBr_2 \cdot 6NH_3$, bildet im Abbau wie das vorige Salz zunächst Mischkrystalle, sowie *Diamminmanganobromid* (293 mm bei 107,3°) u. *Monamminmanganobromid* (98 mm bei 230°). — *Wasserfreies Manganobromür* ist rosa. — *Manganjodür-Ammoniakate* (rein weiß): *wasserfreies Manganchlorür* läßt sich am besten aus Ammoniakat erhalten, es ist nicht weiß, sondern rosa (die bisherige Angabe gilt für ätherhaltige Präparate). — *Hexamminmanganojodür* (rein weiß) läßt sich aus der Lsg. des MnJ_2-Hydrats in wss. NH_3 mit A., der mit NH_3 gesättigt ist, fällen. Im Abbau bildet sich nur *Diamminmanganobromür* (315 mm bei 153,6°) kein Monammin.

Eisenchlorür-Ammoniakate: Bei dem Abbau des Hexammineisenchlorürs bildet sich nach dem Diammin- auch *Monoammineisenchlorür* (54,4 mm bei 276,7°). Eisenchlorür bildet bei niederer Temp. auch mit Methylamin kein Pentamin, sondern ein *Hexamethylamineisenchlorür*, $FeCl_2 \cdot 6(NH_2 \cdot CH_3)$ (voluminös, rein weiß), welches wie das Ammoniakat zu Mischkrystallen des Diamins, und zu Dimethylamineisenchlorür selbst abgebaut wird. — *Eisenbromür-Ammoniakate: Hexamminferrobromid* (rein weiß), geht beim Abbau erst in *Diamminferrobromid* (schmutziggrau; 23,5 mm bei 230°), dann in *Monamminferrobromid* (dunkelgrau; 9,7 mm bei 230°) über. — *Wasserfreies Eisenbromür* ist leuchtend okergelb. — *Eisenjodür-Ammoniakate: Hexamminferrojodür* (voluminös, weiß mit gelblichem Stich), läßt sich nicht auf nassem Wege, dagegen aus *wasserfreiem Ferrojodür* (granatrot bis tiefschwarz, in W. farblos l.) darst.; beim Abbau bildet sich nur *Diamminferrojodür* (sepiabraun; 6,1 mm bei 215°), kein Monammin. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 89—110. 23/12. [5/8. 1919.] Clausthal i. H., Chem. Lab. d. Bergakademie.) Groschuff.

Wilhelm Biltz und **Gustav F. Hüttig**, *Über die Auswertung von Dissoziationsmessungen bei Ammoniakaten nach dem Theorem von Nernst mit Hilfe von Nomogrammen.* Aus den *Dissoziationsmessungen bei den Ammoniakaten der Halogenide der Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickelreihe* (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 89; vorsteh. Ref.) berechneten Vff. nach der Nernstschen Gleichung die Q_0-Werte und die Koeffizienten von T. Mit Hilfe von Nomogrammen läßt sich das numerische Rechnen nach der genauen und der Näherungsfomel von Nernst durch

Skalenablesungen ersetzen. Die Q_0-Werte waren konstant und stimmten mit calorimetrisch erhaltenen oder nach van't Hoff berechneten Werten überein. Die Koeffizienten von T stimmten ebenfalls mit den thermochemischen Daten überein; sie sind unabhängig von der Natur des NH_3-freien Salzes, aber abhängig von der Bindungsart der angelagerten NH_3-Moll. In den Hexamminen besitzt das angelagerte NH_3 eine höhere Mol.-Wärme als in den Verbb. mit weniger NH_3. Auf nomographischem Wege berechneten Vff. die Dissoziationstempp. für den NH_3-Druck $p = 100$ mm Hg bei folgenden Ammoniakaten:

	Hex-ammine	Di-ammine	Mon-ammine		Hex-ammine	Di-ammine	Mon-ammine
$MnCl_2$ . .	45°	190°	273°	$CoCl_2$ . .	89°	237°	301°
$MnBr_2$ . .	82°	231°	271°	$CoBr_2$ . .	121°	279°	297°
MnJ_2 . .	126°	267°	—	CoJ_2 . .	141°	272°	—
$FeCl_2$ . .	71°	225°	291°	$NiCl_2$ . .	125°	246°	310°
$FeBr_2$ . .	101°	271°	291,5°	$NiBr_2$ . .	160°	285°	291°
FeJ_2 . .	135°	287°	—	NiJ_2 . .	177,5°	265°	—

Ein graphisches Schätzungsverf. zur Best. dieser Temp. lieferte hiermit meist leidlich übereinstimmde Werte. Doch ist das nomographische Verf. mit Hilfe der Nernstschen Formel dem graphischen Schätzungsverf. an Genauigkeit und Bequemlichkeit überlegen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 111—25. 23/12. [5/8.] 1919. Clausthal i. H., Chem. Lab. der Bergakademie.) Groschuff.

Theodore W. Richards und **Jitsusaburo Sameshima**, *Die Kompressibilität des Indiums.* Vff. beschreiben eine abgeänderte Form des gebräuchlichen *Piezometers*, mit der genaue Bestst. der Kompressibilität sehr kleiner Mengen fester Substanz ausgeführt werden können. Für die Kompressibilität des *Indiums*, das als sorgfältig gereinigtes Metall von der $D.^{20}$ 7,318, bezw. 7,310 zur Anwendung kam, wurde bei 25° in einem Druckbereich von 100—500 Megabar der Wert 0,0000027, also $^2/_3$ des Wertes für Hg, gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 49—54. Jan. 1920. [25/9. 1919.] Cambridge, Mass., Harvard-Univ.) Bugge.

Ivar Nordlund † (im Auszug mitgeteilt von **Sven Odén**), *Untersuchungen über Bildungsmechanismus und Eigenschaften der nach verschiedenen Dispersionsmethoden dargestellten Quecksilberhydrosole.* Die Bestst. wurden mit der von Odén (vgl. Kolloid-Ztschr. **26**. 100; C. **1920**. I. 867) angegebenen Methode gemacht. — Bei der Spritzmethode kann es sich in der Hauptsache nur handeln um ein Zersplittern von größeren Tröpfchen gegen die Gefäßwände. Beim Schütteln muß als sehr wesentlich das explosionsartige Zerplatzen von äußerst dünnen Hg-Häutchen und Luftblasen dazukommen. Durch Einblasen von h. Hg-Dampf in W. erzeugte Sole konnten bis zu einem Hg-Gehalt von 1,15% gebracht werden, während bei der Schüttelmethode nur 0,42% erreicht wurden. Mit Wechselstromzerstäubung kam man auf 0,5; bei Gleichstrom auf mehr als 4% Hg im Sol. Das Wechselstromsol ist sehr reich an groben Teilchen. Bei seiner B. müssen auch mechanische Kräfte mitgewirkt haben. (Kolloid-Ztschr. **26**. 121—38. März 1920. [18/7. 1919.].) Liesegang.

Nil Ratan Dhar, *Katalyse.* Teil VII. *Mitteilungen über Katalyse in heterogenen Systemen.* (6. Mitt. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1140; C. **1920**. I. 104.) Die Lösungsgeschwindigkeit von wasserfreiem $Fe_2(SO_4)_3$ wird durch Ggw. von SO_2, $SnCl_2$ oder $FeSO_4$ gesteigert. Eine befriedigende Erklärung von Rkk. dieser Art steht noch aus. Die *Auflösungsgeschwindigkeit von Cu* in überschüssiger 20%ig. HNO_3 wächst in Ggw. von Ferro- oder Ferrisalzen. Das eigentlich wirksame Agens bei der Auflösung, HNO_2, entsteht bei der Einw. von 20%ig. HNO_3 auf Ferrosalze, wie sich aus folgendem Vers. ergibt: Ferroammoniumsulfat färbt sich in HNO_3 infolge B. des Ions FeNO

sofort braun, auf Zusatz von Harnstoff erfolgt alsbald Entw. von CO_2 und N. Die beschleunigende Wrkg. der Ferrosalze ist etwas größer als die von $NaNO_2$ und wächst mit ihrer Konz. Die katalytische Wrkg. der Ferrisalze beruht auf der Reduktion zu Ferrosalz, die durch NO oder Cu erfolgen kann. Auf eine Zerstörung der wirksamen HNO_2 ist offenbar der hemmende Einfluß von H_2O_2, $KMnO_4$, $H_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, Harnstoff und Na_2SO_3 zurückzuführen. Die Nitrate verschiedener Metalle sind teils positive, teils negative Katalysatoren. Vielleicht hängt ihr Verhalten mit einer Verschiebung des Gleichgewichts und einer dadurch bedingten Änderung der Konz. der HNO_2 zusammen (vgl. auch Rennie u. Cooke, Journ. Chem. Soc. London **99**. 1035; C. **1911**. II. 192). Auch die autokatalytische Natur verschiedener Rkk., bei denen HNO_3 als Oxydans wirkt, führt Vf. auf die B. steigender Mengen HNO_2 im Verlaufe des Prozesses zurück; anfänglicher Zusatz von Nitrit wirkt reaktionsfördernd. Durch heftiges Rühren kann die Rk. zwischen HNO_3 u. Cu praktisch zum Stillstand gebracht werden, da eine Anhäufung von HNO_2 in der Nähe des Metalles nicht mehr stattfinden kann. Von 56 im Original aufgeführten Substanzen wirkten je 22 in allen Konzz. auf die Auflösung von Cu beschleunigend, bezw. verzögernd, 8 in geringer Konz. schwach beschleunigend, in größerer hemmend, 4 in geringer Menge neutral, in größerer verlangsamend. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 545—50. 10/2. Allahabad, Indien. Muir Central College, Chem. Lab.) Richter.

Héctor Isnardi und **Richard Gans**, *Die magnetische Suszeptibilität von Antimon und Wismut, ein Beitrag zur Kenntnis der Form der Magnetonen.* Vff. wollen entscheiden, ob die Nichtkonstanz der Suszeptibilität, wie sie besonders bei Sb und Bi festgestellt wird, diesen Elementen eigentümlich oder auf Beimischung von Fe zurückzuführen ist. Die Feldstärke und ihr Gradient wurden ballistisch gemessen, da die Kraftwrkg. in einem inhomogenen Felde beobachtet wurde. Reines Sb und Bi zeigen indes keine Veränderlichkeit der Suszeptibilität mit der Feldstärke, so daß die früheren Beobachtungen auf Verunreinigungen oder Meßfehler zurückgeführt erscheinen. Die Hauptträgheitsmomente eines Magnetons erweisen sich als untereinander gleich. (Ann. der Physik [4] **61**. 585—90. 15/4. 1920. [4/10. 1919.] La Plata Instituto de Fisica.) Byk.

A. de Gramont, *Über die Spektren des direkten Bogens von Metallen mit ziemlich niedrigem Schmelzpunkt.* Es wurden die *Spektren von Lichtbogen*, die mittels eines Wechselstroms von 110 Volt und 50 Perioden zwischen den Elektroden von *Pb*, *Zn*, *Sn*, *Cd*, *Sb*, *Bi*, *Mg*, *Al* und auch zwischen *Kohlenstoff*elektroden erzeugt wurden, photographisch aufgenommen. Es ergibt sich, daß die Bogenspektren nicht als unveränderlich betrachtet werden dürfen. Sie unterliegen erheblichen Schwankungen, nicht allein in der Intensität der einzelnen Strahlen, sondern auch in dem Auftreten solcher, u. diese Schwankungen hängen deutlich von der Intensität des Stromes ab, der den Bogen speist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 31—38. 5/1.) J. Meyer.

G. A. **Hemsalech**, *Über die von der roten Franse und dem leuchtenden Dampf in der Umgebung einer glühenden Graphitplatte ausgesandten Spektren.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1034—36. — C. **1920**. I. 750.) Byk.

William Branch Pollard, *Die Einwirkung von Königswasser auf Gold-Silber-Legierungen in Gegenwart von Ammoniumsalzen.* Bei silberreichen Gold-Silber-Legierungen hindert die B. einer Schutzschicht von AgCl die Lsg. in Königswasser. Vf. fand, daß zu $^1/_{10}$ mm ausgerollte Legierungen sich in h. Königsw. bei Zusatz von NH_4Cl vollständig lösen. Sogar reines Ag löst sich in diesem Gemisch, wenn auch langsamer. Hinderlich ist die Langsamkeit der Einw. und bei Ag-reichen Legierungen das große Volumen der Lsg. Eine Legierung von 453 Au, 277 Ag und 270 Cu löst sich leicht in Königsw. bei Zusatz von NH_4NO_3. Legierungen

von Au und Ag lösen sich in diesem Gemisch nicht so leicht, wohl aber, wenn außerdem noch NH_4Cl zugegeben wird. Die meisten Legierungen (0,5—1 g) können in einem Gemisch von 5 g NH_4Cl, 5 g NH_4NO_3 und 5 ccm Königsw. leicht und zu kleinem Volumen gel. werden. Scheidet sich AgCl ab, so muß mehr NH_4Cl, bei Verlangsamung der Einw. mehr Königsw. zugesetzt werden. Bei der Lsg. entwickelt sich N_2. Häufig scheiden sich purpurbraune Krystalle ab, die auf Zusatz von W. unter Abscheidung von AgCl verschwinden. Am besten erhält man diese Krystalle, wenn man 1 g einer Legierung von 625 Au und 375 Ag in einem Gemisch von 10 g NH_4Cl, 3 g NH_4NO_3, 5 ccm konz. HNO_3 und 15 ccm konz. HCl unter Erwärmung löst. Es handelt sich um eine *Verb. 3 AgCl, 4* $AuCl_3$, *8* NH_4Cl. Dieselbe entsteht in reiner Form, wenn man 25 g Gold in 50 ccm HNO_3 + 150 ccm konz. HCl löst, die Lsg. mit 30—35 g NH_4Cl sättigt und 3 g $AgNO_3$ in 10 ccm W. zusetzt. Der Nd. von AgCl verwandelt sich bei Zugabe einiger NH_4Cl-Krystalle in die braunen Krystalle, die beim Erwärmen in AgCl übergehen und beim Abkühlen wieder erscheinen. Sie werden von W. sofort unter B. von AgCl zers., sind aber in starker HCl ziemlich beständig. Es sind sehr dunkelrote, holoedrische, orthorhombische Prismen, die starken Pleochroismus zeigen. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 99—103. Febr. 1920. [17/10. 1919.] Kairo, Government Lab.) Posner.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Roscoe G. Dickinson, *Die Krystallstruktur des Wulfenits und Scheelits.* Vf. hat für verschiedene Krystallflächen von *Wulfenit*, $PbMoO_4$, und *Scheelit*, $CaWO_4$, die *X-Strahlenspektren* ausgemessen und ausgewertet. Es ergab sich, daß die Atome im Krystall nach Art des „Diamantgitters" angeordnet sind; diese Anordnung steht auch mit den beobachteten DD. der Krystalle im Einklang. Die gegenseitige Lage der Pb- und Mo-Atome und der Ca- und H-Atome kann durch eine qualitative Betrachtung der relativen Intensitäten festgelegt werden. Schwierigkeiten bereitet die Anordnung der O-Atome. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 85 bis 93. Jan. 1920. [10/11. 1919.] Pasadena, Calif. Throop Coll.) Bugge.

Robert Eppendahl, *Über das piezooptische Verhalten von Topas.* Topas wurde als Vertreter des rhombischen Krystallsystems untersucht, anhangsweise auch der hexagonale *Beryll.* Die Beobachtungen beziehen sich auf den speziellen Fall einseitigen Druckes, für den die theoretischen Formeln besonders leicht abzuleiten sind. Ein rechtwinkliges Parallelepiped von gegebener Orientierung gegen den Krystall ist in der Längsrichtung dem einseitigen Druck ausgesetzt, während die optischen Messungen sich auf die beiden zu dieser Druckrichtung senkrechten Richtungen erstrecken. (Ann. der Physik [4] **61**. 591—632. 15/4. 1920. [21/10. 1919]. Göttingen, Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

D. Coster, *Über Ringe von Bindungselektronen in Braggs Krystallmodell von Diamant.* Die mathematische Diskussion ergibt, daß aus den Röntgenspektren eine Entscheidung für oder gegen die Existenz von Bindungselektronen zurzeit nicht getroffen werden kann. Unters. der Röntgenspektren homologer Elemente (Ge, Sn) dürfte eine Entscheidung ermöglichen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 391—97. 12/1.) Byk.

P. Quensel, *Die alkalischen Gesteine von Almunge.* Nephelinsyenit, der mit dem neuen Namen *Canadit* belegt wird, Umptekit und verschiedene Kontakt- und Assimilationsgesteine werden ihrer chemischen und mineralischen Zus. nach beschrieben. (Bull. of the Geol. Inst. of Upsala **12**. 129—200. 1914; N. Jahrb. f. Mineral. **1919**. 284—97. 7/2. 1920. Ref. Bergeat.) Bister.

G. Meyer, *Die Entstehung der isländischen Schildvulkane.* Schmelzverss. mit Basalt vom Hohenstoffeln im Hegau gestatten, eine Erklärung der B. der Schild-

vulkane zu geben. Durch Vergleich mit den Kontraktionen der Versuchsschmelzen werden aus dem Rauminhalt der natürlichen kraterartigen Vertiefungen verschiedener isländischer und anderer Vulkane Schlüsse gezogen auf ihre Bildungsweisen und die zu ihrer Entstehung erforderlichen Lavamengen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1919**. 51—68. 7/2. 1920. [7/1. 1919.] Freiburg i. B., Phys.-chem. Inst. d. Univ.) Bister.

D. Organische Chemie.

Frederick C. Keyes, *Berichtigung zu der Arbeit von Keyes und Felsing: Die Zustandsgleichung für Flüssigkeiten und Dämpfe* (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 589; C. **1919**. III. 915). Berichtigung verschiedener Gleichungen und Zahlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 106. Jan. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) Bugge.

A. Mailhe und **F. de Godon**, *Katalytische Darstellung von Äthern.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 329—31. 9/2. [2/2.*] — C. **1920**. I. 561.) Richter.

J. Guyot und **L.-J. Simon**, *Einwirkung des Wassers auf Chlorsulfosäuremethylester.* Läßt man 1 Mol. des Esters mit 50—1000 Mol. W. reagieren, so erfolgt die Zers. nach folgenden 3 Gleichungen:

$$\text{I. } CH_3\cdot O\cdot SO_2Cl + 2H_2O = H_2SO_4 + HCl + CH_3\cdot OH,$$

$$\text{II. } CH_3\cdot O\cdot SO_2Cl + H_2O = H_2SO_4 + CH_3Cl,$$

$$\text{III. } CH_3\cdot O\cdot SO_2Cl + H_2O = CH_3\cdot O\cdot SO_3H + HCl.$$

Die primäre Rk. ist III. Die Menge der Methylschwefelsäure, die der Spaltung in H_2SO_4 u. CH_3OH entgeht, ist bei großem Wasserüberschuß gering u. von der Menge des W. unabhängig. Nebenher läuft die Rk. II., deren Bedeutung mit der Konzentration der Säuren zunimmt. Verringert man die Menge des W. auf 2—5 Mol., so erfolgen noch die in den Gleichungen IV. und V. wiedergegebenen Umsetzungen:

$$\text{IV. } CH_3\cdot OH + HCl = CH_3Cl + H_2O,$$

$$\text{V. } CH_3\cdot O\cdot SO_3H + CH_3\cdot OH = H_2SO_4 + (CH_3)_2O,$$

so daß die B. von Methylchlorid mehr und mehr in den Vordergrund tritt. Aus dem Verhalten des Chlorsulfosäuremethylesters gegen Alkali folgt, daß Rk. II. eine selbständige Rk. ist; ein Überschuß von verd. Alkali verseift total zu K_2SO_4, KCl, $CH_3\cdot OH$ und W.; steigert man jedoch die Konzentration der Lauge oder die Menge des Esters, so bildet sich CH_3Cl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 326 bis 328. 9/2.) Richter.

Ch. Boulin und **L.-J. Simon**, *Einwirkung des Wassers auf Dimethylsulfat.* (Vgl. Guyot, Simon, C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 326; vorst. Ref.) Kleine Mengen Dimethylsulfat lösen sich bei längerem Rühren in W., von dem sie allmählich zu Methylschwefelsäure und CH_3OH verseift werden. Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Rk. $10^5\,k$ ist bei 16,5° 74, bei 17° 80, bei 18° 93 in guter Übereinstimmung mit den Unterss. von Kremann. H_2SO_4 beeinflußt bei einer Konz. von 0,5 Mol. die Rk. nicht. Bei längerer Einw. von 10 Vol. W. auf 1 Vol. Dimethylsulfat beobachtet man daneben eine zunehmende Zers. in H_2SO_4 und *Methyläther*, der anfangs gasförmig entweicht, bei steigender Konz. der Säure gel. bleibt. Schließlich kann noch ein Teil des Dimethylsulfats mit CH_3OH unter B. von Methylschwefelsäure und Methyläther reagieren. Bei 18° lösen sich 28 g Dimethylsulfat in 1000 ccm W.; die Löslichkeit wird durch anwesende Methylschwefelsäure nicht beeinflußt, dagegen durch das im Verlauf der Zers. entstehende Gemisch von H_2SO_4 und Methyläther erheblich gefördert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 392—94. 16/2.) Richter.

Ch. Boulin und **L.-J. Simon**, *Darstellung von Methylchlorid und Methylbromid aus Dimethylsulfat.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 392; vorst. Ref.) Bei der Verseifung von Dimethylsulfat mit HCl entsteht neben Methylschwefelsäure nach der Gleichung $(CH_3)_2SO_4 + HCl = CH_3\cdot O\cdot SO_3H + CH_3Cl$ Methylchlorid.

Die Ausbeute an letzterem steigt mit der Konz. der HCl, Erwärmung auf 50° beschleunigt den Prozeß. Durch Eintropfen von Dimethylsulfat in w. HCl von 22° Bé., die mit 1/3 ihres Gewichts W. verd. ist, erhält man über 90% der berechneten Menge neben einigen Promille Methyläther. Ebenso wirkt konz. NaCl-Lsg. bei anfänglichem Erwärmen auf 60°; wahrscheinlich setzt die entstandene Methylschwefelsäure HCl in Freiheit, die dann in der beschriebenen Weise reagiert. Die Ausbeute ist etwas geringer als bei Anwendung einer HCl von gleicher molekularer Konz. HBr vom Titer 3 (wohl 3-n. Der Ref.) liefert zwischen 23° und 50° 90% Methylbromid. Vorteilhaft verwendet man hier konz. Bromidlsgg. und beschleunigt die Rk. durch schwaches Ansäuern mit H_2SO_4 u. Erwärmen auf 30—35°. 100 g Eg. lösen bei 24° 42 g Methylbromid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 595—97. 8/3.) RICHTER.

Ch. Boulin und L.-J. Simon, *Einwirkung des Wassers auf Dichloräthylsulfid.* Dichloräthylsulfid, $CH_2Cl \cdot S \cdot CH_2Cl$, ist in W. wl. (0,48 g im Liter) und wird durch dasselbe langsam bei Zimmertemp., rascher in der Wärme fast vollständig zu *Thiodiglykol*, $HO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot OH$, und HCl verseift; zu hohe Tempp. sind wegen der Flüchtigkeit des Dichloräthylsulfids mit Wasserdämpfen zu vermeiden. Die Verseifungsgeschwindigkeiten durch 200 Tle. W. bei 20, 50 u. 100° verhalten sich etwa wie 1 : 7,5 : 30. Wendet man nur 10 Tle. W. an, so erfordert die Verseifung die dreifache Zeit. 1-n. Säuren oder NH_3 verseifen etwas langsamer als W. Infolge einer verzögernden Wrkg. von Alkalichlorid verläuft die Zers. durch n. Alkali wesentlich langsamer. Dichloräthylsulfid u. Thiodiglykol sind miteinander teilweise mischbar. Da der letztere sich mit W. in allen Verhältnissen mischt, erhöht er die Löslichkeit des Dichloräthylsulfids in W. und beschleunigt dadurch anfänglich bis zu einem gewissen Grade seine Verseifung, während höhere Konzz. an Thiodiglykol die Zers. hemmen. Die Best. des Dichloräthylsulfids erfolgt durch Titration des Cl mit $AgNO_3$ nach VOLHARD. Kaliumchromat erwies sich in Ggw. von Thiodiglykol als Indicator als nicht brauchbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 845—48. 6/4.) RICHTER.

Richard Henry Vernon, *Organische Derivate des Tellurs. I. Dimethyltelluroniumdihaloide.* Vf. zeigt, daß das zuerst von DEMARÇAY (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **40**. 99) aus Tellur und Methyljodid erhaltene (α-)Dimethyltelluroniumdijodid $Te(CH_3)_2J_2$ und ebenso die entsprechenden Chloride und Bromide in zwei isomeren Formen existiert, denen zwei isomere Basen zugrunde liegen. Die aus dem α-Jodid mit AgOH entstehende α-Base lagert sich beim Eindampfen der wss. Lsg. in die β-Base um. Die umgekehrte Umwandlung ist nicht gelungen. Die α-Base gibt mit HJ DEMARÇAYS Jodid zurück; die β-Base liefert ein ganz anderes isomeres Jodid. Ebenso sind die Chloride und Bromide ganz verschieden und zeigen verschiedene Absorptionsspektren. Auf die Ursache der Isomerie soll später eingegangen werden. Die Tatsache, daß so einfache strukturidentische Verbb. in isomeren Formen existieren, zeigt, daß die vier Valenzen des Tellurs in ganz anderer Beziehung zueinander stehen müssen, als die des C-Atoms; entweder sind sie untereinander nicht äquivalent, oder ihre räumliche Verteilung ist nicht symmetrisch.

Experimentelles. *α-Dimethyltelluroniumdijodid*, $Te(CH_3)_2J_2$. Aus Tellur und Methyljodid im Rohr bei 80°. Rote Krystalle aus Chlf. oder Bzl., F. 127°. Zerfällt über 100° wieder in die Komponenten, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in k. W., l. unter Hydrolyse in sd. W. Beim Eingießen einer sd. konz. Lsg. in viel k. W. erhält man eine beständlige farblose Lsg., die erst beim Eindampfen oder bei Zusatz von HJ rotes Jodid abscheidet. Mischt man sd. Chlf.-Lsgg. von α-Jodid und von Quecksilberdiphenyl schnell, so erhält man eine klare Lsg. Diese wird nach einigen Sekunden trübe, indem sich die Hg-Verb. in einer öligen, unbeständigen, in Chlf. ll. Form abscheidet, die sich nach einiger

Zeit plötzlich in die krystallinische, in Chlf. unl. Form umwandelt. Beim Eindampfen des *α*-Jodids mit starker HNO_3 entsteht unter Entw. von Jod das *α-Nitrat.* Weiße Krystalle F. 142°. Explodiert bei schnellem Erhitzen. *α-Dimethyltelluroniumhydroxyd*, $Te(CH_3)_2(OH)_2$. Aus dem *α*-Jodid beim Verreiben mit frisch dargestelltem AgOH und W. Stark alkal. Lsg., die mit Säuren die *α* Salze zurückgibt. Die *α*-Salze entstehen auch aus dem *α*-Jodid mit dem Ag-Salz der betr. Säure. — *α-Benzoat.* Weiße Nadeln, F. 154°. — *α-Pikrat.* Gelbe Platten, ll. in W. Die wss. Lsg. der *α*-Base gibt mit $AgNO_3$ einen Nd. von Ag_2O, mit wenig $FeCl_3$ Nd. von $Fe(OH)_3$, mit viel $FeCl_3$ rote Lsg. — *β-Dimethyltelluroniumhydroxyd*, $C_2H_8O_2Te = Te(CH_3)_2(OH)_2$ durch völliges Eindampfen der Lsg. der *α*-Base im Vakuum bei 100°. Krystalline, farblose, sehr hygroskopische M., ll. in W. u. A. Riecht stark und reagiert alkalisch. Ist möglicherweise Dimethyltelluroniumoxyd, $Te(CH_3)_2O$. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen weißen Nd. der *Verb.* C_2H_6OTe, $2\,AgNO_3$, der beim Kochen schwarz wird, mit wenig $FeCl_3$ einen weißen Nd., mit überschüssigem $FeCl_3$ keinen Nd. Das *β*-Pikrat ist wl. in W. — *β-Dimethyltelluroniumjodid*, $C_2H_6J_2Te = Te(CH_3)_2J_2$. Aus der *β*-Base mit HJ. Fast schwarze, grünglänzende Krystalle aus Methylalkohol. Hat keinen F. Die Lsg. ist blutrot. — *α-Bromid*, $C_2H_3Br_2Te$. Aus der *α*-Base mit HBr. Aus dem *α*-Jodid in wss. NH_3 durch Ausfällen des Jods mit ammoniakal. $AgNO_3$ und Zusatz von HBr zur Lsg. Gelbliche Blättchen aus A. oder Methylalkohol. F. 92°. — *β-Bromid*, $C_2H_6Br_2Te$. Aus der *β*-Base mit HBr. Orangengelbe Blättchen aus A. Färbt sich gegen 135° dunkel. F. etwa 142° unter Zers. — *α-Chlorid*, $C_2H_6Cl_2Te$. Farblose Blättchen oder Nadeln aus W. oder A. F. 92°. — *β-Chlorid*, $C_2H_6Cl_2T$. Schwach gefärbte Blättchen. F. 134°. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 86—98. Febr. 1920. [21/10. 1919.] Cambridge, Univ. Chem. Lab.) POSNER.

Emil Alphonse Werner, *Die Darstellung von Butylamin und n-Dibutylamin. Die Trennung aliphatischer Amine durch teilweise Neutralisation* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **113**. 899; C. **1919**. I. 922). Zu einer Lsg. von 500 g NH_3 in 4 l 90%ig. A. fügt man nach je 3 Tagen 200, 180, 170, 160, 150 u. 140 g n-Butylbromid, engt am 20. Tage ein, entfernt das auskrystallisierte NH_4Br und dampft nach Zusatz von W. ein. Durch fraktionierte Behandlung mit NaOH erhält man Gemische von *Mono-* u. *Dibutylamin* und von *Di-* u. *Tributylamin*, die man durch partielle Neutralisation mit HCl trennen kann, indem man die dem niedriger substituierten Amin entsprechende Menge HCl zusetzt und das höher substituierte, das sich als die schwächere Base erweist, von der salzsauren Lsg. abhebt. Die Ausbeuten betrugen 40,2% Mono-, 41,1% Di- und 10,4% Tributylamin. Aus 200 g n-Butylbromid und 3 l gesättigten 90%ig. alkoh. NH_3 wurden 68,5% Mono- und 31,9% Dibutylamin erhalten. — *n-Butylcarbamidsäureäthylester*, $C_4H_9\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5$, aus Butylamin und Chlorameisensäureester in Bzl., farbloses Öl, $Kp._{765,5}$ 202—203°. — *Dibutylcarbamylchlorid*, $(C_4H_9)_2N\cdot CO\cdot Cl$, aus Carbonylchlorid und Dibutylamin in Bzl., farbloses Öl, $Kp._{755}$ 242—243°, wird an der Luft rot; gibt mit n-Butylamin in Bzl. *Tributylcarbamid*, $C_4H_9\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_4H_9)_2$, farblose Fl., $Kp._{766}$ 238—239°. — *asymm. Dibutylcarbamid*, $C_9H_{20}ON_2 = NH_2\cdot CO\cdot N(C_4H_9)_2$, aus KCNO und Dibutylaminhydrochlorid in W. bei 100°, Nadeln, F. 149—150°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., zerfließt an der Luft. — Die partielle Neutralisation mit HCl kann auch zur Trennung von *Di-* und *Triäthylamin* benutzt werden. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1010 bis 1014. Sept. [23/7.] 1919. Dublin, Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Frédéric Reverdin, *Über die Benzoylierung einiger aromatischer Hydroxyl- oder Aminoverbindungen. Berichtigung.* Auf Grund einer brieflichen Mitteilung von R. WEGSCHEIDER berichtigt Vf. seine frühere, übrigens mit allem Vorbehalt gemachte Angabe bzgl. der Verwendung von H_2SO_4 bei der Benzoylierung (vgl. Helv. chim. Acta **1**. 205; C. **1919**. I. 287) dahin, daß davon auch früher schon bei

Benzoylierungen mit Benzoesäureanhydrid oder mit Benzoesäure Gebrauch gemacht wurde. Sein eigenes Verf. beruht, wie besonders hervorgehoben wird, auf Verwendung von $C_6H_5 \cdot COCl$ in Ggw. von H_2SO_4. (Helv. chim. Acta **2**. 729. 1/12. [23/9.] 1919.[1]) SPIEGEL.

Cyril Norman Hinshelwood, *Der Betrag der Zersetzung von Malonsäure.* Im Hinblick auf die neueren Theorien von LEWIS (Journ. Chem. Soc. London **109**. 796; C. **1917**. I. 161) und von PERRIN (Ann. de Physique [9] **11**. 5; C. **1919**. III. 506) wurde für Messungen des Betrags einer monomolekularen Rk. in einem System, dessen Energiegehalt bei konstanter Temp. variiert werden kann, der Zerfall der *Malonsäure* in CO_2 und $CH_3 \cdot COOH$ gewählt. Die Messungen wurden ausgeführt mit geschmolzener Malonsäure oberhalb und unterhalb des F. und mit fester Malonsäure und ergaben, daß der Temp.-Koeffizient für die feste Säure viel höher ist als für die fl., u. zwar so, daß mit abnehmender Temp. der Unterschied der Reaktionsfähigkeit in beiden Zuständen immer ausgesprochener wird. Die theoretischen Folgerungen sollen erst später gezogen werden. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 156—65. Febr. 1920. [18/12. 1919.] Oxford, Balliol and Trinity Colleges.) POSNER.

Karl Schweizer, *Über ein Eisensalz der Kohlenhydrat-Phosphorsäure.* Nach eingehender Besprechung des Schrifttums über *Kohlenhydrat-Phosphorsäure* (vgl. NEUBERG, Biochem. Ztschr. **88**. 432; C. **1918**. II. 443) gibt Vf. die Darst. des Eisensalzes dieser Säure an. Danach wird eine Lsg. von 100 g Rohrzucker in 250 ccm destilliertem W. mit 150 g Preßhefe des Handels und 1 ccm Toluol versetzt, nach 10 Minuten werden noch 80 g Na_2HPO_4, gel. in 300 ccm destilliertem W., zugefügt und nach 4 Stdn. die Hefe am besten abgeschleudert, da Filtrieren langwierig ist. Nach dem Erhitzen der Fl. auf 60° (Abscheidung von Eiweiß) wird filtriert und eine gesättigte Lsg. von 14 g Ferrochlorid (auf 1 Phosphorsäurerest 1 Atom Fe) zugefügt. Die Abscheidung des Nd. wird begünstigt, wenn man eine der Fl. (etwa 500 ccm) etwa gleiche Menge 90%ig. A. zugibt. Nach einigen Stdn. (über Nacht) wird abdekantiert, mit verd. A. ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Es werden 20 g *Eisenzymophosphat* erhalten. Das Salz ist unl. in w. W., A., Ä., Bzl., Amylalkohol, Aceton, Chlf., Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Phenol. Es wird gereinigt durch wiederholtes Verreiben im Mörser mit W. und scharfes Absaugen vor der Saugpumpe. Man erhält ein graugrünes, geschmack- u. geruchloses, amorphes Pulver, das sich bei 200° ohne Schmelzen zers. Das Mol.-Gew. ist 448, entsprechend der Formel $C_6H_{10}O_4(PO_4Fe)_2$. Mit verd. HCl, H_2SO_4, HNO_3 u. Essigsäure Zers., wobei Fe wieder in anorganische Bindung übergeht und mit K-Ferricyanid wieder nachweisbar wird. Mit NaOH Bräunung unter B. von Eisenhydroxyd. Das Salz passiert die Speiseröhre unzersetzt; es wird erst im Magen aufgespalten u. dabei Fe wie diePhosphorsäure in eine l., resorbierbare Form übergeführt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **11**. 16—23. Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

H. W. Foote und **M. A. Hunter**, *Gleichgewicht im System Ammoniak-Ammoniumthiocyanat.* Vff. bestimmten die Dampfdrucke von Lsgg. von *Ammoniumthiocyanat* in *Ammoniak*lsgg. bei verschiedenen Tempp. zwischen 0 und 40° und den Dampfdruck einer mit Ammoniumthiocyanat gesättigten Lsg. von NH_3 zwischen +20° und —78°. Ferner wurde die Löslichkeit von Ammoniumthiocyanat in Ammoniaklsg. bei Tempp. von 0 bis 50° ermittelt und das spezifische Leitvermögen verschiedener Lsgg. bei 0° gemessen. Die gefundenen Dampfdruckwerte sind viel niedriger, als sie es nach dem RAOULTschen Gesetz sein müßten; die Gründe für dies anormale Verhalten werden erörtert. Praktische Verwendung kann das Ammoniumthiocyanat bei der Absorption von NH_3 finden, wenn es sich darum handelt,

---

[1]) Das frühere unrichtige Referat (C. **1920**. I. 613) ist zu streichen.

die Ggw. von Wasserdampf zu vermeiden (z. B. bei der *Ammoniaksynthese* aus N und H). (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 69—78. Jan. 1920. [30/10. 1919.] New Haven, Conn., und Troy, N. Y. YALE-Univ. und RUSSELL SAGE-Lab. of the Rennselaer Polytechnic Inst.) BUGGE.

Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Carbamide.* Teil IX. *Die Reaktion zwischen salpetriger Säure und monosubstituierten Harnstoffen. Die Darstellung von Diazomethan, Diazoäthan, Diazo-n-butan und Diazoisopentan aus den entsprechenden Nitrosoharnstoffen.* (Teil VIII.: Journ. Chem. Soc. London **113**. 694; C. **1919**. I. 819.) Da die monosubstituierten Harnstoffe mit HNO_2 Nitrosoderivate geben, die durch überschüssige HNO_2 nicht zers. werden, können sie keine NH_2-Gruppe enthalten. Wenn *Methylharnstoff* in Ggw. von H_2SO_4 mit HNO_2 behandelt wird, tritt zunächst eine stürmische Entw. von N_2 und CO_2 ein, worauf sich die Nitrosoverb. in 90% Ausbeute krystallinisch abscheidet. Bei *Äthyl-*, *n-Butyl-* und *Isoamylharnstoff* betragen die entsprechenden Ausbeuten an Nitrosoverb 76, 67 u. 48%; aus *Benzyl-* und *Phenylharnstoff*, die in größeren Mengen Essigsäure gelöst werden müssen, entstehen 42 und 33% Nitrosoverb. Der übrige Teil der Harnstoffe wird, wie aus der Menge der entw. N_2 und CO_2 folgt, nach der Gleichung I. zers., während die B. der Nitrosoverb. nach II. erfolgt. Die Tendenz zur Rk. II. sinkt, wenn die elektropositive Natur von R abnimmt. Nach dem Verhalten der monosubstituierten Harnstoffe gegen HNO_2 muß also in der Lsg. das Gleichgewicht III.

I. $NH_2\cdot CO\cdot NHR + HNO_2 = N_2 + CO_2 + NH_2R + H_2O$,

II. $OH\cdot C(:NH)\cdot NHR + HNO_2 = OH\cdot C(:NH)\cdot N(NO)R + H_2O$,

III. $NH_2\cdot CO\cdot NHR \rightleftharpoons OH\cdot C(:NH)\cdot NHR$

IV. $HN:C\cdot NH_2R$ (über O verbrückt)

V. $OH\cdot C(:NH)\cdot N(NO)R + NaOH = NaOCN + R'\cdot CH:N_2 + 2H_2O$.

bestehen, dessen Lage wesentlich durch die Natur von R bestimmt ist. Die rechte Seite von III. wird durch Säuren begünstigt; denn wenn auch die monosubstituierten Harnstoffe schon in neutraler Lsg. mit HNO_2 reagieren, so wird doch die Rk. schon durch Essigsäure beschleunigt. Hierdurch unterscheiden sich die monosubstituierten Harnstoffe vom Harnstoff selbst. Es liegen aber Gründe vor, für III. eine cyclische Zwischenform IV., die der normalen Form der Harnstoffe entspricht, anzunehmen. Durch Alkali werden die Monoalkylnitrosoharnstoffe nach V. mit guter Ausbeute in Diazoparaffine verwandelt.

Experimentelles. *Nitrosomethylharnstoff*, $OH\cdot C(:NH)\cdot N(NO)\cdot CH_3$, aus 44,4 g Methylharnstoff und 43,2 g $NaNO_2$ in 400 ccm W. bei Zusatz von 30 g H_2SO_4 in 150 ccm W. unter Kühlung mit Eiswasser, farblose, in größerer Menge bräunliche Krystalle aus Ä., F. 121° unter stürmischer Zers. zu Isocyan- und Isocyanursäuremethylester, F. 177°, ll. in A., Aceton, Ä., wl. in Bzl., Chlf., fast unl. in k. W.; wird beim Kochen mit A. in Allophansäureäthylester verwandelt, wobei sich der in Ggw. von H_2SO_4 hergestellte Stoff als erheblich weniger reaktionsfähig erwies als der mittels Essigsäure gewonnene; auf Zusatz von 1 Mol. Natriumäthylat zu einer Lsg. von Nitrosomethylharnstoff in viel reinem A. scheidet sich NaOCN ab, während die gelb gewordene Lsg. *Diazomethan* in 80% Ausbeute enthält; bei 0° erzeugt NH_3 in A. unter N-Entw. Ammoniumcyanat, das sich bei steigender Temp. wieder auflöst, worauf die Lsg. neben Harnstoff Methylharnstoff u. wenig asymm. Dimethylharnstoff enthält, die infolge der Methylierung von NH_3 durch Diazomethan entstehen; zers. sich beim Aufbewahren nach längstens 5 Monaten spontan hauptsächlich zu Isocyanursäuremethylester. — *Nitrosoäthylharnstoff*, $OH\cdot C(:NH)\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$, blaß braungelbe, sechsseitige Tafeln, F. 103—104°; bei der Umwandlung in *Diazoäthan* entsteht Äthylen in 14,77% Ausbeute. — *n-Butylharnstoff*, $C_5H_{15}ON_2$, aus n-Butylaminhydrochlorid und KCNO beim Eindampfen der wss. Lsg. bei 100°, Krystalle, F. 86°, ll. in W., A. — *Nitroso-n-butylharnstoff*, $C_5H_{11}O_2N_3$, fast farblose,

sechsseitige Tafeln, F. 85°. — *Diazo-n-butan*, aus Nitrosobutylharnstoff und 70%ig. KOH bei 0° neben Butylen (30%), bernsteingelbe, bewegliche Fl. — *Nitrosoisoamylharnstoff*, $C_6H_{13}O_2N_3$, bräunliche Krystalle, F. 74°. — *Diazoisopentan*, $C_5H_{10}N_2$, dunkelbraunes, unangenehm riechendes Öl. — *Nitrosobenzylharnstoff*, $C_8H_9O_2N_3$, vielseitige Prismen, F. 101°, unl. in W., ll. in A., Ä. — *Phenyldiazomethan*, $C_6H_5 \cdot CH : N_2$, tiefrotes Öl. (Journ. Chem. Soc. London **115** 1093—1102. Sept. [11/7.] 1919. Dublin, Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Carbamide.* Teil X. *Das Verhalten von Harnstoff und Thioharnstoff gegen Diazomethan und Diazoäthan. Die Oxydation des Thioharnstoffs durch Kaliumpermanganat.* (Teil IX.: Journ. Chem. Soc. London **115**. 1093; vorst. Ref.) Bei Ausschluß von W. reagiert *Harnstoff* in A. weder mit Diazomethan, noch Diazoäthan, was damit übereinstimmt, daß in neutraler Lsg. allein die cyclische Form des Harnstoffs vorliegt, während die reaktionsfähige Aminohydroxylform nur in Ggw. einer ausreichend starken Säure oder eines Alkalis existiert. Aus dem Verhalten des *Thioharnstoffs* folgt aber, daß in seiner neutralen Lsg. das Gleichgewicht: $NH : C<\begin{matrix} NH_3 \\ | \\ S \end{matrix} \rightleftharpoons NH : C(NH_2) \cdot SH$ besteht, so daß zu erwarten ist, daß er mit Diazoparaffinen in Rk. tritt, was durch die B. von Methyl- und Äthylisothioharnstoff bestätigt wurde. Überschüssiges Diazomethan wirkt auf die NH : C :-Gruppe nicht ein. In saurer Lsg. wird Thioharnstoff, der dann hauptsächlich in der Isoform vorliegt, durch $KMnO_4$ zu Formamidindisulfid oxydiert; dasselbe war, da auch Alkali die Isoform begünstigt, in alkal. Lsg. zu erwarten, was durch die B. von 65% Cyanamid, dem Zersetzungsprod. des Formamidindisulfids in alkal. Lsg. bestätigt wurde. Daß Thioharnstoff in neutraler Lsg. durch $KMnO_4$ quantitativ zu Harnstoff oxydiert wird (SCHMIDT, Arch. der Pharm. **256**. 308; C. **1918**. II. 1039), ist nicht richtig, denn die Ausbeute beträgt nur 44,4%, während 98,7% S als H_2SO_4 erhalten werden; neben NH_3 und CO_2 entsteht außerdem eine krystallisierte Verb. $C_3H_7N_5$, die vielleicht die Konstitution $NH : C(NH_2) \cdot C(: NH) \cdot C(NH_2) : NH$ hat. Da Harnstoff nicht durch Oxydation von Isothioharnstoff entstehen kann, wird es sehr wahrscheinlich, daß er durch unmittelbare Ersetzung des S der cyclischen Form durch O gebildet wird; hierbei kann gleichzeitig etwas Thioharnstoff unter B. der Gruppe HN : C : zers. werden, die sich mit zwei aus Isothioharnstoff stammenden Formamidinresten zu $C_3H_7N_5$ vereinigt.

Experimentelles. *Methylisothioharnstoff*, aus 1,52 g Thioharnstoff und 2,1 g Nitrosomethylharnstoff in 30 ccm mit Diazomethan entwässertem A. bei Zusatz einer Lsg. von 0,46 g Na in 20 ccm A. (vgl. vorst. Ref.) in 20 Min.; Pikrat, Krystalle aus W., F. 221°. — *Äthylisothioharnstoff*pikrat, $C_3H_8N_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 188°. — *Verb.* $C_3H_7N_5$, Krystalle aus A., zers. sich oberhalb 200° unter NH_3-Entw.; $Ag_2 \cdot C_3H_5N_5$, weißer Nd. — In neutraler Lsg. wird Thioharnstoff durch HNO_2 schnell zu Thiocyansäure und N_2 zers., während Harnstoff unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt; offenbar wird die NH_2-Gruppe der Isoform angegriffen, da der S in seiner ursprünglichen Bindungsform verbleibt. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1168—74. Okt. [9/9.] 1919. Dublin, Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Augustus Edward Dixon und **Raymond Thomas Joachim Kennedy**, *Carboalkyloxythiocarbamide.* (Vgl. DIXON, Journ. Chem. Soc. London **83**. 550; C. **1903**. I. 1306.) *Acetylthiocarbamid* lieferte beim Erhitzen mit Chlorkohlensäureester nicht, wie erwartet wurde, Acetylchlorid u. Carbäthoxythiocarbamid, $NH_2 \cdot CS \cdot NHCO_2C_2H_5$. Auch aus der Additionsverb. von Chlorkohlensäureester und Thiocarbamid konnte diese Verb. nicht, wie deren Monoalkylsubstitutionsprodd. durch Einw. von Alkali erhalten werden. Die Herst. gelang schließlich durch Verwendung von $NaHCO_3$

statt Alkali über einige unerwartete Zwischenprodd. *Thiocarbamidchlorkohlensäureester*, $(NH_2)_2C:S(Cl)CO_2C_2H_5$, liefert nämlich mit $NaHCO_3$ die unbeständige Verb. $(NH_2)_2C:S(OCO_2H)CO_2C_2H_5$. Diese zerfällt in einiger Zeit in Thiocarbamid und *a,a-Dicarbäthoxythiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(CO_2C_2H_5)_2$. Letztere Verb. liefert mit alkoh. HCl den gewünschten *Monocarbäthoxythioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Mit den entsprechenden Carbomethoxyverbb. verläuft die Rk. in gleicher Weise. Das Dicarbäthoxythiocarbamid zerfällt mit k. starker Alkalilauge in Thiocyansäure und Iminodicarbonsäureester, $NH(CO_2C_2H_5)_2$.

Experimentelles. *a,a-Dicarbäthoxythiocarbamid*, $C_7H_{12}O_4N_2S = NH_2 \cdot CS \cdot N(CO_2C_2H_5)_2$, rechtwinklige Platten, F. 97° unter Gasentw. und B. von Carbäthoxythiocarbimid, unl. in W. und Bzl., ll. in A., l. in konz. Alkali unter Zers., unl. in verd. HCl. *Verb.* $C_5H_{10}O_3N_2S$ (*Dicarbonat des Carbäthoxy-Ψ-thiocarbamids*), $(NH_2)_2C:S(OCO_2N)CO_2C_2H_5$. Voluminöser, sehr unbeständiger Nd., der aus rechtwinkligen Platten besteht, F. 59—60° unter Gasentw., l. in W., unter Gasentw. l. in Säure. Zerfällt beim Stehen schnell in ein Gemisch von a,a-Dicarbäthoxythiocarbamid und Thioharnstoff. — *Carbäthoxythiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. *Verb.* $C_4H_8O_5N_2S$, (*Dicarbonat des Carbomethoxy-Ψ-thiocarbamids*), $(NH_2)_2C:S(OCO_2H)CO_2CH_3$. Aus Thioharnstoffchlorkohlensäuremethylester u. $NaHCO_3$. Weißer Nd., F. 62,5—63,5°, zll. in W., liefert ein Pikrat vom F. 207—210°. Verwandelt sich beim Stehen allmählich in ein Gemisch von Thioharnstoff und *a,a-Dicarbomethoxythiocarbamid*, $C_6H_8O_4N_2S$. Weiße rhombische Platten, F. 117—118°, ll. in A., unl. in W., Ä., Bzl. Liefert in alkoh. Lsg. beim Ansäuern mit HCl: *Carbomethoxythiocarbamid.* (Journ. Chem. Soc. London **117**. 80—85. Febr. 1920. [10/12. 1919.] Cork, Univ. College.) Posner.

Eugene C. Bingham, Henry S. van Klooster und **Walter G. Kleinspehn**, *Die Fluiditäten und Volumina einiger organischer Stickstoffverbindungen.* XXX. (Vgl. Bingham, Journ. Franklin Inst. **181**. 845; C. **1916**. II. 1102). Es werden die DD. u. die *inneren Reibungen* bei verschiedenen Tempp. am *Phenylcyanid*, *o-Toluidin*, *Anilin*, *Diäthylanilin*, *Dimethylanilin*, *Monoäthylanilin*, *Monomethylanilin und Nitrobenzol* gemessen. Aus der Fluiditätskurve ergibt sich, daß Anilin beträchtlich assoziiert ist. Die Einführung von Gruppen in den Benzolring beeinflußt die Assoziation nur wenig, während eine Substitution in die Aminogruppe die Assoziation vermindert. Eine Berechnung der Atomkonstanten (Amer. Chem. Journ. **43**. 287; C. **1910**. I. 2051) für den Stickstoff im Anilin bei einer Fluidität von 200 ergab den Wert 3,4. Unentschieden ist es, ob dieser Wert auch für Nitrile und Nitroverbb. zutrifft. Bei Gemischen von Anilin und Dimethylanilin ist die Fluidität additiv. (Journ. Physical Chem. **24**. 1—20. Jan. 1920. [10/7. 1919.] Easton, Pa.) J. Meyer.

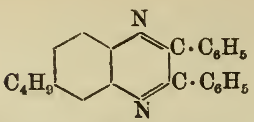
Joseph Reilly und **Wilfred John Hickinbottom**, *Intramolekulare Umlagerung der Alkylarylamine*: *Bildung von 4-Amino-n-butylbenzol.* (Vgl. Chem. News **119**. 161; C. **1920**. I. 196.) Es wird nachgewiesen, daß das Hauptprod. der intramolekularen Umlagerung von *n-Butylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_4H_9(n)$, *4-Amino-n-butylbenzol*, $(n\text{-})C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, ist. Bei der Benutzung der Chlorzinkverb. ist die intermediäre Bildung von Butylchlorid ziemlich ausgeschlossen. Wenn Butylen als Zwischenprodukt entsteht, mußte auch Amino-sek-butylbenzol entstehen, was nur spurenweise geschieht. Durch Vergleich mit den anderen Butylderivaten wird noch besonders nachgewiesen, daß aus n-Butylalkohol und Chlorzinkanilin wirklich Amino-n-butylbenzol entsteht. Dies ist der Fall, obwohl n-Butylalkohol mit Phenol und $ZnCl_2$ *Oxy-sek-butylbenzol* liefert. n-Butylanilin lagert sich bei 260° nicht in irgendein Aminobutylbenzol um. Die Umlagerung scheint nur einzutreten, wenn eine Substanz zugegen ist, die sich mit der Aminogruppe verbinden kann. Es wurden auch Verss. angestellt über die relative Leichtigkeit, mit der verschiedene Alkylgruppen vom N in den Kern wandern, doch führten diese Verss. zu keinem

sicheren Ergebnis. Beim Erhitzen von *Methyl-n-butylanilin* scheinen sowohl Methylals auch Butylgruppe in den Kern zu wandern. Ähnlich verliefen Verss. über die Eliminierung der Alkylgruppen durch Erhitzen im HCl-Strom. Aus Methyl-n-butylanilin scheint hierbei ein Gemisch von Phenylmethylamin u. Phenylbutylamin zu entstehen. Bei heftiger Nitrierung von Methylbutylanilin wird hauptsächlich ein Nitroderivat des Phenylmethylamins erhalten; die größere Gruppe wird also vorzugsweise eliminiert. Aus Äthylbutylanilin werden sowohl Derivate des Phenyläthylamins als auch des Phenylbutylamins erhalten.

Experimentelles. *4-Amino-n-butylbenzol.* Aus n-Butylalkohol und Anilin mit $ZnCl_2$ bei 230—240° (24 Stdn.). Kp. 258°. — $C_{10}H_{15}N, HCl$, ll. in W. und A., wl. in HCl. — $C_{10}H_{15}N, HBr$. Platten, ll. in W. u. A. — $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4$. Farblose Krystalle aus feuchtem Ä., wl. in W. — $(C_{10}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Braungelbe Nadeln aus CH_3OH, zers. sich bei 200—202°. — Acetylverb., $C_{12}H_{17}ON$. Platten aus A., F. 105°. — Benzoylverb. $C_{17}H_{19}ON$. Nadeln aus A., F. 126°. — *α-Phenyl-β-4-n-butylphenylcarbamid*, $C_{17}H_{20}ON_2 = C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus 4-Amino-n-butylbenzol und Phenylisocyanat. Nadeln aus verd. A., F. 160°, l. in Ä. und Eg., wl. in W. — *4-Brom-n-butylbenzol.* $C_{10}H_{13}Br$. Aus 4-Amino-n-butylbenzol nach SANDMEYER. Hellgelbes Öl. $Kp._{755}$ 242—243°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure p-Brombenzoesäure. — *Diazoamino-4-n-butylbenzol*, $C_{20}H_{27}N_3$. Aus 4-Amino-n-butylbenzol in verd. Eg. mit $NaNO_2$. Schwefelgelbe Nadeln aus PAe. F. 75°. Färbt sich am Licht dunkel. — *4-n-Butylbenzolazo-β-naphthol*, $C_{20}H_{20}ON_2$. Aus diazotiertem 4-Aminobutylbenzol und β-Naphthol. Rote Nadeln aus A. F. 80°, unl. in 30%ig. KOH. Purpurn ll. in konz. H_2SO_4. — *4-n-Butylbenzolazophenyl-β-naphthylamin.* $C_{26}H_{25}N_3$. Analog mit Phenyl-β-naphthylamin. Roter Nd., ll. in Chlf., Bzl. u. Ä., dunkelblau l. in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen rot. Purpurblau l. in konz. HCl bei Ggw. von Ä. — *4-n-Butylbenzolazobenzoylaceton.* $C_{20}H_{22}O_2N_2$. Analog mit Benzoylaceton. Gelbe Krystallsterne aus Ä., F. 97—100°, l. in A. und Ä. Braun l. in konz. H_2SO_4.

4-n-Butylbenzolazo-2,7-dioxynaphthalin, $C_{20}H_{20}O_2N_2$. Analog mit 2,7-Dioxynaphthalin. Bronzefarbige Krystalle aus Eg., F. 200—201°. — *4-Oxy-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{14}O$. Aus 4-Aminobutylbenzol durch Diazotieren und Behandeln mit SO_2. Fast farbloses Öl; $Kp._{765}$ 248°. — *4-n-Butylphenylphenylcarbamat*, $C_{17}H_{19}O_2N = C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot OCO \cdot NHC_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Phenylisocyanat. Nadeln aus A.; F. 115° [das früher (Journ. Chem. Soc. London **113**. 988; C. **1919**. I. 927) als rotes Öl beschriebene *2-Nitro-n-butyl-p-toluidin* ist inzwischen in roten, rechtwinkligen Platten vom F. 19° erhalten worden]. — *2-Nitro-4-amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$. Aus 4-Amino-n-butylbenzol in H_2SO_4 mit $HNO_3 + H_2SO_4$ bei —5 bis +5°. Goldgelbe Schuppen aus PAe.; F. 52°; ll. in Ä. — $C_{10}H_{14}O_2N_2, HCl$. Nadeln aus Methylalkohol. F. 190—195° bei schnellem Erhitzen. Bei 185—190° Dunkelfärbung. — $C_{12}H_{16}O_3N_2, H_2SO_4$. Platten aus A. + H_2SO_4; wird von W. zerlegt. — *2-Nitro-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Aus 2-Nitro-4-amino-n-butylbenzol durch Diazotieren und Verkochen mit A. Hellgelbes, angenehm riechendes Öl; Kp. ca. 260° unter geringer Zers. — *2-Amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{15}N$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinkstaub und HCl. Gelbes Öl. — Acetylverb. $C_{12}H_{17}ON$. Weiße Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 100°. — *3-Nitro-4-acetylamino-n-butylbenzol*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Aus 4-Acetylaminobutylbenzol in Eg. mit HNO_3 (D. 1,5) unter 5°. Kanariengelbe Nadeln aus A. F. 76°. — *3-Nitro-4-amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit HCl in A. Rötlichgelbe Nadeln. F. ca. 13°. — Hydrochlorid. Platten aus A. + Ä. Wird von W. zerlegt.

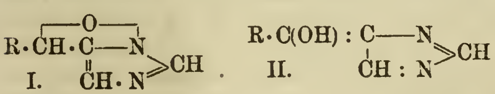
4-n-Butyl-o-phenylendiamin. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinkstaub und HCl. Dickes, leicht oxydables Öl. — *2,3-Diphenyl-6-n-butylchin-*



oxalin, $C_{24}H_{22}N_2$ (Formel nebenstehend). Aus vorstehender Verb. und Benzil hellgelbe Nadeln aus CH_3OH. F. 82°, ll. in Chlf. Orangegelb l. in starker H_2SO_4, gelb in starker HCl. — *3-Nitro-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Aus 3-Nitro-4 amino-n-butylbenzol durch Diazotieren u. Verkochen mit A. Gelbes, angenehm riechendes Öl. $Kp._{752}$ 275°. — *3-Amino-n-butylbenzol*, $C_{10}H_{15}N$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Sn u. HCl. Hellgelbes Öl. — Hydrochlorid, Nadeln. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{17}ON$. Glasig erstarrendes Öl. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{19}ON$. Krystalle aus A., F. 68°. — *4-Amino-sek.-butylbenzol*, $C_{10}H_{15}N$. Aus Anilinchlorzink und sek. Butylalkohol bei 180°. Öl. $Kp._{762}$ 238°. Färbt sich beim Aufbewahren dunkelrot. — $C_{10}H_{15}N,HCl$, Nd. wl. in HCl. — Sulfat. Krystalle aus W., wl. in k. W. — Acetylverb., $C_{12}H_{17}ON$. Platten aus verd. A., F. 125—126°, wl. in W. — *α-Phenyl-β-4-sek.-butylphenylcarbamid*, $C_{17}H_{20}ON_2$. Aus 4-Amino-sek.-butylbenzol und Phenylisocyanat. Nadeln aus verd. A., F. 144°, l. in Ä. — *Sek.-Butylanilin*, $C_{10}H_{15}N$. Aus h. Anilin und sek. Butylchlorid bei Ggw. von Jod. Als Nebenprod. aus Anilinchlorzink u. sek.-Butylalkohol bei 180°. Fast farbloses, blumig riechendes Öl. $Kp._{765}$ 224—225°. — $C_{10}H_{15}N,HCl$. Harte Drusen aus Bzl., sll. in W. — *Phenyl-sek.-butylnitrosamin*, $C_{10}H_{14}ON_2$. Aus vorstehender Verb. und HNO_2. Hellgelbes, mit Dampf flüchtiges Öl. — *p-sek.-Butylphenol*. Aus 4-Amino-sek.-butylbenzol durch Diazotieren u. Verkochen, helles Öl, Kp. 238°, Nadeln, F. 59°. Entsteht auch aus Phenol u. n-Butylalkohol mit $ZnCl_2$. — *Acetylverb.* Farbloses Öl, $Kp._{760}$ 244—246°. — Benzoylverb., $C_{17}H_{18}O_2$. Fast farbloses, dickes Öl. — *Nitro-p-sek.-butylphenol*, $C_{10}H_{13}O_3N$. Aus p-sek.-Butylphenol und verd. HNO_3. Rotes Öl, $Kp._{80}$ 196—200°. — *n-Butylanilin* liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder anderen Stoffen, wie $CoCl_2$ auf 200—240° hauptsächlich 4-Amino-n-butylbenzol. Daneben entsteht anscheinend *4-Amino-1,3-di-n-butylbenzol*, $C_{14}H_{23}N$ (Kp. 295—300°, Sulfat wl.) und *4-n-Butylamino-n-butylbenzol* (Kp. 275—290°). — *4-n-Butylphenyl-n-butylnitrosamin*, $C_{14}H_{22}ON_2$. Aus vorstehender Verb. mit HNO_2. Gelbrotes, mit Dampf flüchtiges Öl. — Metallsalzverbb. des *n-Butylanilins*: $C_{10}H_{15}N,CoCl_2$. Grünlichblaue glasige M. aus Chlf. Wird bei 100° dickfl., wird von W. zerlegt. — $C_{10}H_{15}N,ZnCl_2$. Graue glasige M. aus Chlf. — Metallsalzverbb. des *4-Amino-n-butylbenzols*: $(C_{10}H_{15}N)_2ZnCl_2$. Käsiger Nd. aus wss. Lsg., wl. in W., A. u. Ä. Wird von verd. Säuren schnell zers. — $(C_{10}H_{15}N)_2CoCl_2$. Blaues Krystallpulver aus CH_3OH. Wird von k. W. langsam zerlegt. — Cadmiumchloridverb., Krystalle aus CH_3OH. Wird von sd. W. zerlegt. Das Hydrochlorid des *n-Butylanilins* krystallisiert aus Essigester in irregulären Plättchen, wl. in k. Essigester. Metallsalzverbb. des *Methylanilins*: $C_7H_7N,CoCl_2$. Blaues Pulver, das beim Aufbewahren grüngelb wird. — $C_7H_7N,CdCl_2$. Weißes Pulver, wird von W. zerlegt. — *Methyl-n-butylanilin*, $C_{11}H_{17}N$. Aus Methylanilin und n-Butylbromid oder -chlorid oder aus n-Butylanilin und Methyljodid. Wird über die Phenylisocyanatverb. gereinigt. Hellgelbes Öl, $Kp._{766}$ 242—243°. — $C_{11}H_{17}N,HCl$, Blättchen, sll. in W. und A. — $(C_{11}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Orangegelber Nd., wl. in W. — *Pikrat*. Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 90°. — *p-Nitrosomethyl-n-butylanilin*, $C_{11}H_{16}ON_2$. Aus dem Hydrochlorid vorstehender Base mit HNO_2. Grünlichblaue Fl. — *4-Methylamino-n-butylbenzol*, $C_{11}H_{17}N$. Aus 4-Amino-n butylbenzol u. CH_3J. Fast farbloses Öl, $Kp._{760}$ 262—265°. — *4-n-Butylphenylmethylnitrosamin*, $C_{11}H_{16}ON_2$. Aus vorstehender Verb. mit HNO_2. Hellgelbes Öl. Liefert mit k. rauchender HNO_3 in Eg. *Dinitro-n butylphenyl-4-methylnitramin*, $C_{11}H_{14}O_6N_4$. Hellgelbe Platten aus Eg., F. 86°. — *Äthyl-n-butylanilin*, $C_{12}H_{19}N$. Aus Äthylanilin und n-Butylchlorid oder aus n-Butylanilin und C_2H_5J. Hellgelbes Öl, $Kp._{768}$ 248°. — *Pikrat*, $C_{12}H_{19}N,C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen oder Platten aus verd. A., F. 100°. — *p-Nitrosoäthyl-n-butylanilin*, $C_{12}H_{18}ON_2$. Dunkelblaues Öl. — *4-Äthylamino n-butylbenzol*,

$C_{12}H_{19}N$. Angenehm riechendes Öl, Kp.$_{762}$ 270—272°. — *4-n-Butylphenyläthylnitrosamin*, $C_{12}H_{18}ON_2$. Gelbes Öl. — *2-Amino-5-n-butyltoluol*, $C_{11}H_{17}N$. Aus o-Toluidin und n-Butylalkohol bei 200—240°. Hellgelbes Öl, Kp.$_{765}$ 265—268°. — $C_{11}H_{17}N,HCl$. Rosetten weißer Nadeln aus verd. HCl. — Acetylverb., $C_{13}H_{19}ON$. Krystalle aus verd. A., F. 89°. — *5-n-Butyltoluol-2-azo-β-naphthol.* Rote Nadeln aus Eg., F. 105—107°, zwl. in A., purpurn l. in konz. H_2SO_4. — *4-Amino-3-n-butyltoluol*, $C_{11}H_{17}N$. Aus p-Toluidinchlorzink und n-Butylalkohol. Öl, Kp. 265—270°. — Acetylverb., $C_{13}H_{19}ON$. Nadeln aus A., F. 129°. — *Methyl-n-butylanilin* liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder $CoCl_2$ u. a. n-Butyl-p-toluidin. — Dibutylanilin liefert beim Erhitzen mit rauchender HNO_3 in Eg. *Trinitrophenyl-n-butylnitramin*, $C_{10}H_{11}O_8N_5$. Hellgelbe Platten aus rauchender HNO_3, F. 100°, l. in A. und h. Eg. Alkoh. NaOH gibt tiefrote Färbung. Entsteht auch durch Nitrierung von Phenyl-n-butylnitrosamin. Methyl-n-butylanilin liefert in gleicher Weise *2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramin*, Äthyl-n-butylanilin liefert Trinitrophenyl-n-butylnitramin. (Journ. Soc. Chem. London **117**. 103—37. Febr. 1920. [4/11. 1919.].) POSNER.

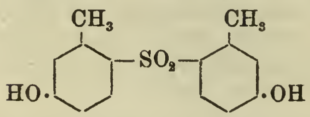
Robert George Fargher und **Frank Lee Pyman**, *Das anormale Verhalten von Glyoxalincarbonsäureestern und -aniliden gegen Diazoniumsalze.* Die Kupplung von Natriumdiazobenzol-p-sulfonat in Sodalsg. bleibt bei den Estern und Aniliden der Glyoxalincarbonsäuren, die das Carboxyl unmittelbar am Glyoxalinkern stehend haben, aus (Journ. Chem. Soc. London **115**. 217; C. **1919**. III. 570), was wohl auf eine gegenseitige Beeinflussung von Imino- und Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Da diese Ester und Anilide n. Ag-Salze bilden, kann die Formel I. nicht in Frage kommen; dagegen kann in alkal. Lsg. II. gelten, wodurch eine Verwandtschaft mit den Glyoxalinnitronsäuren zum Ausdruck käme, die ebenfalls nicht mit Diazobenzolsulfosäure in Sodalsg. kuppeln. Ein entsprechendes Verhalten zeigt der Anthranilsäureäthylester, indem er im Gegensatz zur freien Säure mit Diazobenzolsulfosäure in Sodalsg. nicht in Rk. tritt.



Experimentelles. *2-Methylglyoxalin-4-carbonsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 156° (korr.), wl. in W., ll. in A. — *2-Äthylglyoxalin-4-carbonsäureanilid*, $C_{12}H_{13}ON_3$, aus 2-Äthylglyoxalin-4,5-dicarbonsäure beim Erhitzen mit Anilin, Nadeln aus W., F. 193° (korr.) nach dem Sintern bei 190°, ll. in A., swl. in sd. W.; gibt mit verd. HCl bei 130° *2-Äthylglyoxalin-4-carbonsäure*, $C_6H_8O_2N_2$, Nadeln mit $2H_2O$ aus W., schm. wasserfrei bei 252° (korr.) nach dem Sintern bei 248°. — Pikrat, $C_6H_8O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ aus W., sintert oberhalb 170° und gibt bei etwa 195° eine klare Schmelze. — *2-Äthylglyoxalin-4-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 129° (korr.), ll. in A., wl. in W. — *2-Phenylglyoxalin-4-carbonsäureanilid*, $C_{16}H_{13}ON_3$, aus 2-Phenylglyoxalin-4,5-dicarbonsäure beim Kochen mit Anilin, Nadeln aus A., F. 263° (korr.), unl. in sd. W., wl. in A. und anderen organischen Fll.; gibt bei 8—9-stdg. Erhitzen mit verd. HCl auf 145—150° *2-Phenylglyoxalin-4-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$, Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ aus W., schm. wasserfrei bei 239° (korr.) unter Aufschäumen. — *2-Phenylglyoxalin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 189° (korr.) nach dem Sintern oberhalb 183°, ll. in A., swl. in W. — *Glyoxalin-4-acetylchloridhydrochlorid*, $C_5H_5ON_2Cl \cdot HCl$, aus 5 g PCl_5, 6 ccm Thionylchlorid u. 4 g Glyoxalin-4-essigsäurehydrochlorid bei 50°, Blättchen, F. 127° (korr.) unter Zers.; gibt mit A. *Glyoxalin-4-essigsäureäthylester.* — *β-Glyoxalin-4-propionsäureäthylester*, Öl; saures Oxalat, $(C_8H_{12}O_2N_2)_4(C_2H_2O_4)_3$, Blättchen aus A., F. 160° (korr.) nach dem Sintern von 155° ab, ll. in W., wl. in k. A. — *α-Oxy-β-glyoxalin-4-propionsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_3N_2$, Tafeln aus Chlf., F. 118—119° (korr.), ll. in W.,

A., wl. in Chlf., unl. in Ä. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1015—20. Sept. [12/7.] 1919. London. Wellcome Chem. Research Labb.) Franz.

Joseph Zehenter, *Über m-Oxytolylsulfone.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **37**. 587; C. **1917**. I. 184.) *m-Kresol* liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure 2 isomere *m-Oxytolylsulfone*, *3-Kresol-6-sulfosäure* u. eine *3-Kresolsulfosäure*, deren SO_3H-Gruppe sich vermutlich in 2- oder 4-Stellung befindet. — Man erhitzt m-Kresol mit $^1/_2$ Tl. rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) 10—12 Stdn. auf 140°, verd. mit W., nimmt unzers. Kresol und die entstandenen Sulfone mit Ä. auf, extrahiert die äth. Lsg. mit 10%ig. Sodalsg., fällt die Sulfone mit HCl und trennt mit k. CH_3OH, worin das α-Sulfon ll. ist. *α-m-Oxytolylsulfon*, *Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon*, $C_{14}H_{14}O_4S$ (Formel nebensteh.), Prismen (aus CH_3OH mit k. W.) oder



Platten (mit h. W.) mit $1H_2O$, F. 115—116°; fast unl. in W., ll. in Ä., CH_3OH und A., schwerer in CS_2 in Bzl.; ll. in Laugen und NH_3. Gibt in Ä. mit Br *Tetrabrom-m-oxytolylsulfon*, $C_{14}H_{10}O_4Br_4S$, fast farblose Nadeln (aus w. A. mit W.), F. 225°, fast unl. in k. und h. W., wl. in k., ll. in h. CH_3OH, A. und Bzl. — *Diacetyl-m-oxytolylsulfon*, $C_{14}H_{12}O_4S(C_2H_3O)_2$, Prismen (aus A.), F. 142°, l. in w. Bzl., Toluol und Eg. — *Dibenzoyl-m-oxytolylsulfon*, $C_{14}H_{12}O_4S(C_7H_5O)_2$, Prismen (aus A.), F. 153 bis 154°; wl. in k., ll. in w. Bzl., Xylol und Ä. — Beim Erwärmen von α-m-Oxytolylsulfon mit wss. CrO_3 tritt Chinongeruch auf; mit HNO_3 (D. 1,4) entsteht 2,4,6-Trinitrokresol.

Neben der α Verb. entsteht in geringer Menge *β-m-Oxytolylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_4S$; farblose, an der Luft verwitternde Prismen mit $1CH_3OH$ (aus h. CH_3OH), F. 196 bis 197°, sublimiert im Luftstrom unzers. bei 180—200°; wl. in k. u. w. W. und CS_2, l. in w. A. und Bzl. — Diacetylverb., $C_{14}H_{12}O_4S(C_2H_3O)_2$, Prismen (aus A.), F. 197°; ll. in w. Bzl., Eg., Ä. und Aceton. — Dibenzoylverb., $C_{14}H_{12}O_4S(C_7H_5O)_2$, Prismen (aus Toluol), F. 224—225°. — β-m-Oxytolylsulfon wird durch wss. CrO_3 auch beim Erwärmen nur wenig angegriffen; mit w. HNO_3 (D. 1,4) entsteht 2,4,6-Trinitrokresol. — Das Ba-Salz der bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf m-Kresol außer den beiden Sulfonen und der 3-Kresol-6-sulfosäure in geringer Menge entstehenden *Kresolsulfosäure*, $Ba(C_7H_7O_4S)_2$, ist in W. leichter l. als das Salz der 6-Sulfosäure; Krystallwarzen (mit $1H_2O$) zers. sich über 100°. $KC_7H_7O_4S + 2^1/_2H_2O$, farblose Prismen; gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung, die durch A. verschwindet. (Monatshefte f. Chemie **40**. 377—89. 6/3. 1920. [9/10.* 1919.] Innsbruck, Chem. Lab. d. Oberrealschule.) Höhn.

Richard Weiß, *Ein Beitrag zur Frage der asymmetrischen Synthese.* Die unsymm. Ketoketene (RR')C : C : O liefern mit Alkoholen Ester der disubstituierten Essigsäuren (RR')CH·CO_2R'', deren tertiäres C-Atom asymmetrisch ist; bei Verwendung eines opt.-akt. Alkohols bietet daher diese Rk. die Möglichkeit zur direkten B. eines aktiven Säurerestes. In der Tat entsteht aus Phenyl-p-tolylketen und l-Menthol der l-Menthylester der d-Phenyl-p-tolylessigsäure (vgl. Mc Kenzie, Widdows, Journ. Chem. Soc. London **107**. 702; C. **1915**. II. 538.)

Experimentelles. *Benzyl-p-tolylketon*, $C_6H_5·CH_2·CO·C_6H_4·CH_3$, dargestellt aus Phenylacetylchlorid und Toluol mit $AlCl_3$, gibt mit überschüssigem Br in sd. Chlf. *Dibrombenzyl-p-tolylketon*, $C_{15}H_{12}OBr = C_6H_5·CBr_2·CO·C_6H_4·CH_3$; gelbliche Prismen (aus A.), F. 127,5—128°, liefert bei der Kalischmelze p-Toluylsäure. — *p-Methylbenzil*, $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5·CO·CO·C_6H_4·CH_3$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Dibrombenzyl-p-tolylketon mit A. auf 140—160°; Krystalle (aus A.), im Vakuum destillierbar. Gibt mit Hydrazin in A. nur wenig krystallisierte Verb. neben viel sirupöser Substanz. — Durch 10-stünd. Erhitzen des Diketons mit konz. wss. KOH auf 150—160° im Eisenrohr erhält man *Phenyl-p-tolylglykolsäure*,

$C_{15}H_{14}O_3$ = $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)C(OH) \cdot CO_2H$; Krystalle (aus Eg.), F. 131—133°, färbt sich mit konz. H_2SO_4 blutrot. Gibt mit PCl_5 *Phenyl-p-tolylchloressigsäurechlorid*, $C_{15}H_{12}OCl_2$ = $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)CCl \cdot COCl$ (gelbliches Öl, $Kp._{0.01}$ 154—158°, zers. sich an feuchter Luft), welches in äth. Lsg. bei Einw. von Zink das (nicht isolierte) *Phenyl-p-tolylketen*, $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)C : CO$, liefert. — *d-Phenyl-p-tolylessigsäure-l-menthylester*, $C_{25}H_{32}O_2$ = $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, aus dem Keten und l-Menthol in Ä. bei 24-stünd. Stehen; gelbliches, zähes Öl, $Kp._1$ 190—196°, $[\alpha]_D$ = —45,40°; gibt beim Kochen mit alkoh. Kali racemisierte Phenyl-p-tolylessigsäure und l-Menthol.

Bei der Darst. der Phenylessigsäure durch Verseifung von Benzylcyanid erhält man als in Sodalsg. unl. Nebenprod. das auch aus Phenylacetylchlorid und Benzylamin nach Schotten-Baumann darstellbare, *Phenylacetbenzylamid*, $C_{15}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Krystalle (aus W.), F. 122°, l. in Ä., Aceton, A. und Eg.; sehr beständig, verändert sich nicht bei längerem Erhitzen mit wss.-alkoh. Kali. (Monatshefte f. Chemie **40**. 391—402. 6/3. 1920. [30/10.* 1919.] Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) Höhn.

A. Mailhe, *Neue katalytische Darstellungsmethode für Nitrile.* (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha **15**. 9545; C. **1920**. I. 114.) Primäre Amine reagieren in Ggw. von Al_2O_3 bei 500° mit Säureestern unter B. von Nitrilen nach der Gleichung:

$$R \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_nH_{2n+1}NH_2 = C_2H_5OH + RCN + H_2O + C_nH_{2n}.$$

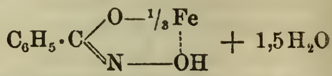
So lieferte *Benzoesäuremethylester* mit *Äthylamin Benzonitril*, Methylalkohol und ein Gasgemisch aus 1 Vol. H und 4 Vol. C_2H_4. Aus *p-Toluylsäureäthylester* und Äthylamin wurde bei 440—450° ausschließlich *p-Toluyläthylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, F. 89—90°, erhalten, während bei 500° nur *p-Tolunitril* entstand. Die Umsetzung zwischen *Isoamylvalerat* (Kp. 187—190°) und Äthylamin lieferte Isovaleronitril, Äthylen, Amylen, Amylalkohol u. seine Zersetzungsprodd. Ferner wurden erhalten: aus *Isoamylamin* und *Benzoesäureäthylester* Benzonitril u. andere Prodd., aus *Isobuttersäuremethylester* und Isoamylamin *Isobutyronitril*, aus Benzoesäureäthylester und *4-Aminoheptan* ein wenig Benzonitril. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 813—15. 29/3. [22/3.*]) Richter.

R. F. Weinland und **Gertrud Baier**, *Über Ferribenzhydroxamsäureverbindungen.* Benzhydroxamsäure gibt mit $FeCl_3$ zuerst einen roten Nd., der sich bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ mit tief violetter Farbe löst (vgl. Lossen, Liebigs Ann. **161**. 356). Dieser rote, krystallinische Nd. bildet sich auch durch Zusatz von $FeCl_3$ zur wss. Lsg. von benzhydroxamsaurem Alkali. Sowohl das direkt gefällte, als das umkrystallisierte Salz enthält auf 1 Atom Fe 3 Benzhydroxamsäurereste und $1^1/_2$ Mol. W. Seinem Verhalten nach handelt es sich hier um ein *inneres Komplexsalz* (I.) mit einem fünfgliedrigen Ring. Obgleich in W. swl., löst es sich leicht in wss. Lsgg. von Basen aller Art (Alkalihydroxyd, NH_3, N_2H_4, Pyridin usw.), sowie in verd. Säuren wahrscheinlich unter B. von Salzen. Diese scheinen nur in der Lsg. zu bestehen; denn das Salz scheidet sich aus allen diesen Lsgg. unverändert aus, besonders schön krystallisiert aus verd. NH_3-Lsg. Auch aus der Lsg. in wasserfreiem Pyridin erhält man es unverändert wieder. Konz. Säuren wirken zers., ebenso Laugen in der Hitze, sowie Schwefelalkalien. Dagegen bekommt man aus alkoh. Lsgg. wechselnder Mengen von $FeCl_3$, Benzhydroxamsäure und Pyridin Verbb., die aus Fe, Benzhydroxamsäure, Cl und Pyridin bestehen. Bei der Formulierung bezeichnen Vff. mit BzxH das ganze Mol. Benzhydroxamsäure, den Rest $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot O \cdot$ dieser Säure mit Bzx.

Die Verbb. sind teils kirschrot, teils rein rot, teils violett, auch in ihrer alkoh. Lsg. Die der Benzhydroxamsäure gegenüber und überhaupt an Pyridin reicheren sind violett (IV. und V.), wie auch die Lsgg. aller übrigen Salze in Pyridin diese Farbe zeigen. Die an Benzhydroxamsäure dem Pyridin gegenüber reicheren Salze

II. $FeCl_3$, BzxH, Pyr kirschrot } wasserlöslich
III. $FeCl_3$, BzxH, Chinolin „ } wasserlöslich
IV. $FeCl_2(Bzx)$, Pyr_3 violett } wasserunl.
V. $Fe_2Cl_4(Bzx)_2$, BzxH, $Pyr_5 + 5H_2O$ violett } wasserunl.
VI. $Fe_3Cl_2(Bzx)_7$, $Pyr_3 + 6H_2O$ rein rot } wasserunl.
VII. $Fe_5Cl_9(Bzx)_6(BzxH)_2$, $Pyr_6 + 12H_2O$
VIII. $Fe_5Cl_9(Bzx)_6(BzxH)$, $Chinolin_6 + 6H_2O$

I.



sind rot (VI., VII. und VIII.). Die kirschroten Salze II. und III. enthalten Pyridin und Benzhydroxamsäure in äquimolekularer Menge. Sämtliche Salze lösen sich in verd. Säuren mit violetter Farbe. Aus diesen Lsgg. fällen Alkalien erst beim Erhitzen das Fe vollständig als $Fe(OH)_3$, NH_3 dagegen nicht. In Laugen und NH_3 lösen sich die Salze mit roter Farbe. Beim Erhitzen dieser Lsgg. scheidet sich das Fe als $Fe(OH)_3$ mehr oder weniger vollständig aus. Schwefelalkalien zers. Der violetten Verb. V. geben Vff. die Konstitutionsformel Va., deren Kation ein ganzes Mol. Benzhydroxamsäure enthält, das durch eine Nebenvalenz des N- oder eines O-Atoms mit dem Fe vereinigt ist. Das violettfarbige und swl. Salz IV.

$$\text{Va.}\ \left[Fe^{Pyr_5}_{BzxH}\right]\left[Fe^{Cl_4}_{(Bzx)_2}\right] + 5H_2O \qquad \text{IVa.}\ \left[Fe^{Pyr_5}_{Bzx}\right]\left[Fe\begin{matrix}Cl_4\\Bzx\\Pyr\end{matrix}\right]$$

muß entsprechend konstituiert sein; daher ist seine Formel zu verdoppeln (vgl. IVa.). Ein komplexes Benzhydroxamatochloro-Anion liegt auch den kirschroten, wasserlöslichen Salzen II. u. III. zugrunde, sie haben aber als Kation nicht einen Ferripyridinkomplex, sondern vielmehr Pyridin, bezw. Chinolin, so daß sie als das Pyridin-, bezw. Chinolinsalz einer Trichlorobenzhydroxamatoferrisäure aufzufassen sind:

$$\text{IIa., bezw. IIIa.}\ \left[Fe^{Cl_3}_{Bzx}\right]H\cdot Pyr\text{, bezw. Chinolin}$$

Im Salz VII. nehmen Vff. ein Tetrachlorobenzhydroxamato- und ein Pentachlorobenzhydroxamato-Anion (vgl. VIIa.), u. im Salz VIII. außer dem ersteren ein Pentachloroanion (VIIIa.) an:

$$\text{VIIa.}\ \underset{\text{Anion}}{\left[Fe^{Cl_5}_{BzxH}\right]} = \underset{\text{Kation}}{\left[Fe^{Pyr_2}_{(Bzx)_2}\right]_3} - \underset{\text{Anion}}{\left[Fe^{Cl_4}_{BzxH}\right]} + 12H_2O$$

$$\text{VIIIa.}\ [FeCl_5] = \left[Fe^{Chin_2}_{(Bzx)_2}\right]_3 - \left[Fe^{Cl_4}_{BzxH}\right] + 6H_2O$$

In diesem Kation hat das Fe-Atom die Koordinationszahl 4, es unterscheidet sich demnach von demjenigen der violetten Salze IV. und V. Hierdurch erklären Vff. die Abweichung der Farbe bei ähnlichen Anionen. Die rote, wasserunl. Verb. VI. ist sehr arm an Chlor, dagegen reich an Benzhydroxamsäure; sie nähert sich also in der Zus. dem gleichfalls roten und wasserunl. inneren Komplexsalz I. und wird auch als solches, und zwar als eine Verb. von 2 Einzelmolekülen, aufgefaßt (VIa.):

$$\text{VIa.}\ 2\left[Fe\begin{matrix}Pyr\\Cl\\(Bzx)_2\end{matrix}\right] + \left[Fe^{Pyr}_{(Bzx)_2}\right] + 6H_2O$$

Unl. in W. sind diejenigen Verbb., welche innere Komplexsalze vorstellen (I. und VI.), und die, welche ein pyridinreiches Kation enthalten (IV. u. V.). Löslich in W. sind diejenigen, die ein pyridinarmes Kation besitzen (VII. u. VIII.), und die Salze I. und II., die das Pyridin-, bezw. Chinolinsalz eines chlorreichen Chlorobenzhydroxamato-Anions sind. Über die Ursache der Färbung bei der Benzhydroxamsäure-$FeCl_3$-Rk. läßt sich etwas Gewisses nicht aussagen.

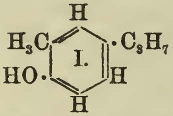
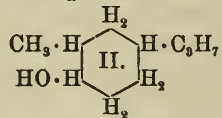
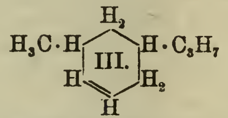
Experimentelles. *Ferribenzhydroxamat* (I.), als roter Nd. erhalten beim Versetzen einer Lsg. von $^3/_{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure in ca. 300 ccm W. mit $^{1,5}/_{100}$ Mol.

Na_2CO_3 u. einer Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. $FeCl_3 + 6H_2O$ in 100 ccm W. Bräunlichrote Stäbchen. Aus 96%ig. A. krystallisiert die Verb. in unregelmäßig sechsseitigen, kupferroten, glänzenden Täfelchen, aus verd. A. in Nadeln. Zur Umkrystallisation eignen sich auch Aceton und wss. NH_3. Der Strich ist rot. L. in CH_3OH, Chlf., unl. in Bzl. u. Ä. — *Pyridintrichlorobenzhydroxamatoferriat* (II.), durch Verdunsten einer Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. $FeCl_3 + 6H_2O$, $^1/_{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure u. $^1/_{100}$ Mol. Pyridin in 20 ccm 96%ig. A. Fast schwarzes, krystallinisches Pulver, u. Mk. schlecht ausgebildete, braunviolette Blättchen. Der Strich ist kirschrot. — Darst. u. Eigenschaften des *Chinolintrichlorobenzhydroxamatoferriats* (III.) entsprechen vollkommen denen des Salzes II. — IV. durch Verdunsten einer Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. $FeCl_3 + 6H_2O$ und $^1/_{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure in 15—20 ccm reinem Pyridin. Das Salz scheidet sich auch aus einer Lsg. von II. in Pyridin aus. Schwarze Krystallaggregate, u. Mk. blaßviolette, ungleich sechsseitige Täfelchen, die stark hygroskopisch sind. Der Strich ist blauviolett, färbt sich aber nach kurzer Zeit kirschrot. Unl. in W., wird aber davon sogleich in I. verwandelt. Die alkoh. Lsg. ist rotviolett. — V. Darst. und Eigenschaften wie bei IV., nur werden statt $^1/_{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure $^2/_{100}$ oder $^3/_{100}$ Mol. angewendet. U. Mk. rechteckige, bräunlichviolette Täfelchen. — VI. durch Verdunsten einer Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. $FeCl_3 + 6H_2O$, $^3/_{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure und $^3/_{100}$ Mol. Pyridin in ca. 20 ccm A. U. Mk. rotbraune Nadeln oder schmale, lange, dachförmige begrenzte Tafeln; luftbeständig. L. in A. mit roter, in Aceton mit brauner, in Chlf. mit braunroter und in Pyridin mit rotvioletter Farbe. Aus A. nicht umzukrystallisieren. Unl. in W., wird aber davon rasch in I. verwandelt. — VII. durch Verdunsten einer Lsg. von $^1/_{100}$ Mol. $FeCl_3$ (wasserfrei), $^2/_{100}$ Mol. Benzhydroxamsäure u. $^1/_{100}$ Mol. Pyridin in ca. 20 ccm absol. A. Dunkelrotes, matt glänzendes Pulver. U. Mk. braunrote, schlecht ausgebildete Kryställchen. Der Strich ist dunkelrot. Stark hygroskopisch. Wird von W. zers.: es bildet sich Verb. I., gleichzeitig entsteht eine tiefrote Lsg. L. in CH_3OH u. Chlf. mit roter, in Pyridin mit tiefvioletter Farbe. — VIII. Darst. und Eigenschaften analog denen der Verb. VII (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 685 bis 696. 17/4. [2/3.] Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.) WEGE.

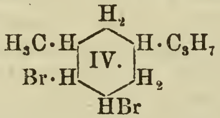
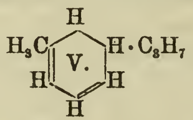
A. Haller und **R. Cornubert**, *Über die Konstitution des Dimethylcyclohexanons, das durch Methylierung von Natrium-α-methylcyclohexanon entsteht.* (Vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 179; C. **1913**. II. 1143.) Ein in 46%ig. Ausbeute aus α-Methylcyclohexanon erhaltenes, sehr reines Dimethylcyclohexanon zeigte Kp. 170,5—171° (korr.), $D.^{20.5}{}_4$ 0,9137, $n_D{}^{20,5} = 1,4480$, Mol.-Refr. 36,92, ber. 37,00. Diese Zahlen stimmen überein mit den Werten von v. AUWERS und LANGE (LIEBIGS Ann. **401**. 303; C. **1914**. I. 243) und MEERWEIN und UNKEL (LIEBIGS Ann. **376**. 152; C. **1910**. II. 1600) für das a. Derivat u. von v. AUWERS und KROLLPFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1226; C. **1915**. II. 467) für das s. Derivat. Durch Kondensation mit Benzaldehyd wurde hieraus in Ggw. von Na-Äthylat in 26%ig. Ausbeute, in Ggw. von Na-Methylat in 20%ig. Ausbeute *α'-Benzyliden-α,α-dimethylcyclohexanon* vom F. 82—82,5° u. $Kp._{20}$ 191—192° (korr.) erhalten. Durch Sättigen eines Gemisches von Dimethylcyclohexanon und Benzaldehyd mit HCl-Gas und Behandlung des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH wurden neben dieser Verb. in wechselnder Menge erhalten: ein citronengelbes, öliges *Benzylidendimethylcyclohexanon* vom $Kp._{28}$ 197—198° (korr.) u. zwei *Verbb.* $C_{22}H_{24}O_2$ vom F. ca. 117—118°, ll. in w. A., swl. in k. A., und F. 188—190°, swl. in h. A. Verss. zur Darst. der Verbb. $C_{22}H_{24}O_2$ aus Benzylidendimethylcyclohexanon und Benzaldehyd oder Benzoin durch HCl-Gas mißlangen. Offenbar handelt es sich um anomale Kondensationsprodd. Für das Dimethylcyclohexanon ergibt sich aus diesen Unterss. in Übereinstimmung mit v. AUWERS u. KROLLPFEIFFER die Kon-

stitution eines α,α-Dimethylcyclohexanons. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 700—5. 22/3.) RICHTER.

George Gerald Henderson und **Thomas Frederick Smeaton**, *Beiträge zur Chemie der Terpene. Teil XIX. Synthese eines m-Menthadiens aus m-Isocymol.* (Teil XVIII.: Journ. Chem. Soc. London **105**. 1710; C. **1914**. II. 1106.) Vff. haben versucht, ein Menthadien der m-Reihe mit zwei Doppelbindungen im Kern darzustellen, um seine Eigenschaften mit denen des entsprechenden p-Menthadiens zu vergleichen. Die Einzelheiten der Synthese sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen, doch sind im Original noch Beweisgründe für die Richtigkeit der angenommenen Konstitutionsformeln angeführt.

Experimentelles. *6-Oxy-m-isocymol* (I.). Aus 1-Methyl-3-isopropylbenzol (m-Isocymol) durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4, Trennung der m-Isocymol-6-sulfosäure als Ba-Salz von der gleichzeitig in kleinen Mengen entstehenden 4-Sulfosäure, und Schmelzen des K-Salzes der ersteren mit 6 Tln. KOH. Farblose, stark lichtbrechende Fl. Kp. 231°. Der Dampf reizt die Lungen. — *1-Methyl-3-isopropylcyclohexan-6-ol* (II.). Aus vorstehender Verb. beim Überleiten mit reinem H_2 über auf 170—180° erhitztes, fein verteiltes Ni, farbloses, angenehm riechendes, etwas dickfl. Öl, wl. in W., ll. in A. u. Ä., $Kp._{28}$ 119—121°, $D.^{20}{}_{20}$ 0,9156, $n_D{}^{20}$ = 1,46659. — *1-Methyl-3-isopropyl-Δ^5-cyclohexen*, $C_{10}H_{18}$ (III.). Aus vorstehender Verb. durch mehrtägiges Kochen mit wasserfreier Oxalsäure. Farblose, angenehm riechende, bewegliche Fl. $Kp._{760}$ 167—168°, $D.^{20}{}_{20}$ 0,8222, n_D = 1,45683. — *5,6-Dibrom-1-methyl-3-isopropylcyclohexan* (IV.). Aus vorstehender Verb. mit Br in Eg. unter Kühlung, schweres Öl. — *1-Methyl-3-isopropyl-$\Delta^{4,6}$-cyclohexadien* (*$\Delta^{4,6}$-m-Menthadien*), $C_{10}H_{16}$ (V.). Aus vorstehendem Dibromid beim Kochen mit alkoh. KOH, angenehm riechendes Öl, $Kp._{760}$ 169—171°, $D.^{20}{}_{20}$ 0,8515, $n_D{}^{20}$ = 1,47270. Gibt mit H_2SO_4 rote, mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 violette Färbung. Verändert sich beim Stehen, wahrscheinlich durch Polymerisation. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 144—49. Febr. [15/1.] Glasgow, Univ.) POSNER.

R. Fosse, *Synthese von Säuren durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Alkohole mit Pyranring. Ersatz des Hydroxyls durch die Radikale $CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CHR \cdot CO_2H$.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1906**. II. 611) Nachzutragen ist folgendes: *Dinaphthopyrylbernsteinsäure.* Krystallisiert mit 1 Mol. Krystallessigsäure. (Ann. de Chimie [9] **13**. 87—104. Jan.-Febr.) RICHTER.

R. Fosse, *Synthese von einbasischen Säuren durch Einwirkung von Malonsäure auf die substituierten Benzhydrole. Ersatz von OH durch das Radikal $CH_2 \cdot CO_2H$.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. I. 478.) Nachzutragen ist folgendes: *p-Methoxyphenyl-α-naphthyl-β,β-propionsäure.* Farblose Nadeln aus Bzl.-PAe. F. 116—117°. — *p-Dimethylaminophenyl-α-naphthyl-β,β-propionsäure.* Krystalle aus Bzl. F. 183—185°. (Ann. de Chimie [9] **13**. 105—20. Jan.-Febr.) RICHTER.

J. Martinet und **O. Dornier**, *Über Azoverbindungen des Indoxyls.* Trägt man in ein mit H_2SO_4 neutralisiertes Gemisch von Eis u. Indoxylschmelze eine Diazoverb. ein, so entsteht rasch ein blau- bis braunroter Nd., den man aus den üblichen Lösungsmitteln umkrystallisiert. Auf diesem Wege wurden erhalten: *Benzolazoindoxyl*, F. ca. 240° (Bloc MAQUENNE), *2-Methylbenzolazoindoxyl*, F. ca. 249°,

3-Methylbenzolazoindoxyl, F. ca. 232°, *4-Methylbenzolazoindoxyl*, F. ca. 256°, *2,4-Dimethylbenzolazoindoxyl*, F. ca. 244°, *2,3,5-Trimethylbenzolazoindoxyl*, F. ca. 245°, *α-Naphthalinazoindoxyl*, F. ca. 202°, *β-Naphthalinazoindoxyl*, F. ca. 220°. Sämtliche Verbb. schmelzen wenig scharf und unter Zers. Zll. in den üblichen Mitteln, krystallisieren schwierig aus der h. gesättigten Lsg.; wl. in w. wss. Alkalien und aus diesen Lsgg. durch CO_2 fällbar. Die Lsgg. in H_2SO_4 sind wenig charakteristisch gefärbt. Aus der Lsg. in Eg. werden sie durch W. gefällt und färben in diesem Zustande Wolle und Seide in Nuancen, deren Tiefe mit dem Mol.-Gew. zunimmt. Die Reduktion mit Zn in alkal. Lsg. liefert in Übereinstimmung mit BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 2190) Indoxyl, bezw. Indigo. Die Reduktion des Benzolazoindoxyls mit alkal. Hydrosulfit ergab Anilin, NH_3 und Indirubin, die Spaltung des Moleküls scheint daher zunächst zwischen den beiden N-Atomen zu erfolgen. Das von den Vff. dargestellte Benzolazoindoxyl ist identisch mit der von HELLER aus Isatin α-anil u. Phenylhydrazin erhaltenen Verb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1298; C. **1907**. I. 1426). Von den drei möglichen Formeln des Benzolazoindoxyls entspricht I. der Färbung dieser Verbb., die OH und NH in

I. $C_6H_4<{}^{C(OH)}_{-NH-}\gg C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$

III. $C_6H_4<{}^{CO}_{-N}\geqslant C\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$

günstiger Lage zur Azogruppe enthalten. Bei der Auflösung in wss. Alkalien erfolgt keine Umlagerung, denn die eintretende Farbvertiefung entspricht der Regel. Dagegen ist II. mit der Färbung der Verbb. nicht vereinbar, da die Bindung des Auxochroms $C_6H_5\cdot NH$ an das Chromophor C:N eine Abnahme der Färbung gegenüber Isatin bedingen müßte, wie das Beispiel des Isatin-β-phenylhydrazons zeigt. Während III. die Färbung befriedigend erklärt, ist I. allein imstande, die phenolischen Eigenschaften der Azoindoxyle zu deuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 592—94. 8/3.) RICHTER.

Augustus Edward Dixon und **Raymond Thomas Joachim Kennedy**, *Acylsubstituierte Isothiohydantoine.* (Vgl. DIXON, TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London **101**. 558; C. **1912**. II. 427.) Für die z. B. aus a,b-Phenylcarbäthoxythioharnstoff mit Chloracetylchlorid entstehenden *Carboxalkylphenylisothiohydantoine* kann die Konstitution I. als sicher angesehen werden. Dagegen ist für die *Carboxalkylisothiohydantoine* die Entscheidung zwischen den beiden Formeln II. und III. nicht leicht. Die Vff. haben daher versucht, durch Einw. von Chloracetylchlorid auf a-Acetyl-b-carbäthoxythioharnstoff die Verb. III. synthetisch zu erhalten, um festzustellen, ob diese mit der aus Carbäthoxythioharnstoff selbst entstehenden Verb. isomer ist. Es gelang jedoch nicht, das gewünschte Thiocarbamid zu erhalten.

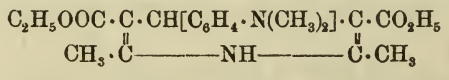
I. $C_6H_5N:C<{}^{N(CO_2R)\cdot CO}_{S\text{———}CH_2}$ II. $HN:C<{}^{N(CO_2R)\cdot CO}_{S\text{———}CH_2}$ III. $ROOC\cdot N:C<{}^{NH\cdot CO}_{S\text{—}CH_2}$

Experimentelles. *Phenylcarbäthoxyisothiohydantoin*, $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ (I.). Aus a,b-Phenylcarbäthoxythiocarbamid beim Erhitzen mit Chloracetylchlorid. Nadeln aus Eg., wl. in h. A., Bzl. und k. Eg. Zers. beginnt gegen 220°, F. 250°. Liefert mit h., konz. HCl *Phenyldioxythiazol* (Prismen, F. 143—144°), CO_2, NH_3 u. etwas Anilin. — *Phenylcarbomethoxyisothiohydantoin*, $C_{11}H_{10}O_3N_2S$. Analog aus a,b-Phenylcarbomethoxythiocarbamid. Krystalle aus Eg., zll. in Eg. Zers. sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen. — *Phenylcarboxy-o-tolylisothiohydantoin*, $C_{17}H_{14}O_3N_2S$. Aus a-Phenyl-b-carboxy-o-tolylthiocarbamid und Chloracetylchlorid in sd. Bzl. Rechtwinklige Prismen aus A. F. 169—170°, wl. in k. A. und Bzl. — *Carbäthoxyisothiohydantoin*, $C_6H_8O_3N_2S$. Das Hydrochlorid entsteht aus Carbäthoxythiocarbamid und Chloracetylchlorid in h. Bzl. Die Base entsteht durch Umkrystallisieren aus A. bei Ggw. von fein verteiltem $CaCO_3$. Die Base entsteht

auch aus Carbäthoxythiocarbamid und Chloressigester in A. bei Ggw. von $CaCO_3$. Nadeln aus A., F. 173—174° unter Zers., wl. in k. W., zll. in A., ll. in Eg. Liefert mit h., verd. HCl Dioxythiazol. — $C_6H_8O_3N_2S, HCl$. Gelblichweiße Nadeln. Zers. sich von 160° ab, bei 200° noch nicht geschm., unl. in Bzl., l. in h. Eg. unter HCl-Abspaltung. Liefert mit h. W. oder langsamer mit sd. A. Dioxythiazol. — *Carbomethoxyisothiohydantoin*, $C_5H_6O_3N_2S$. Analog aus Carbomethoxythiocarbamid mit Chloracetylchlorid in h. Bzl. oder mit Chloressigester in Ggw. von $CaCO_3$. Ähnelt der Äthylverb., hat aber keinen F., sondern zers. sich von 170° ab. — *Carbophenoxyisothiohydantoin*, $C_{10}H_8O_3N_2S$. Aus Carbophenoxythiocarbamid. Gelbe Krystalle aus A. F. 185—186°. Entsteht nicht mit Chloressigester, auch nicht bei Ggw. von $CaCO_3$. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 74—79. Februar 1920. [10/12. 1919.] Cork. Univ. College. Chem. Department.) Posner.

Leonard Eric Hinkel und **Herbert William Cremer**, *Die Kondensation von Acetessigester mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Ammoniak.* Es wird versucht, den Einfluß von Substituenten auf die Pyridinkondensation nach Hantzsch aufzuklären. Bei Verwendung von p-Dimethylaminobenzaldehyd verläuft die Rk. sehr langsam. Sowohl bei der Kondensation mit Acetessigester u. NH_3, als auch mit Acetessigester und β-Aminocrotonsäureester sind die Ausbeuten viel geringer als bei der analogen Rk. mit Benzaldehyd. Die Oxydation der zuerst entstehenden Dihydroverb. kann nicht wie in anderen Fällen mit nitrosen Gasen ausgeführt werden, weil hierbei die p-Dimethylaminophenylgruppe als p-Nitrosodimethylanilin abgespalten wird.

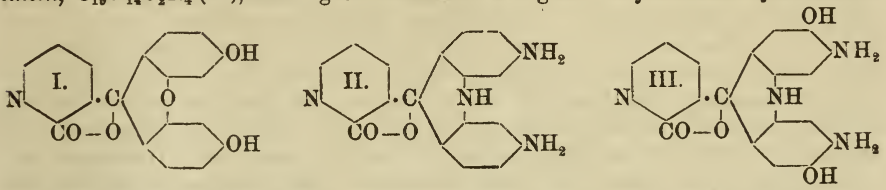
Experimentelles. *4,p-Dimethylaminophenyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{28}O_4N_2$ (Konstitution nebenstehend). Aus 30 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 52 g Acetessigester und 3,4 g NH_3 in 70 ccm A.



durch Stehen (1 Stde.) u. Erhitzen auf dem Wasserbade (9 Stdn.). Nadeln aus A., Aceton oder Essigester, F. 158,5°. Entsteht auch aus gleichen Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd, Acetessigester u. β-Aminocrotonsäureester bei 120°. — $C_{21}H_{28}O_4N_2, HCl$. Krystallpulver, F. 201°. Oberhalb des F. heftige Zers. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{28}O_4N_2, CH_3J$. Krystalle aus Aceton oder Essigester, F. 182—183°. — *4-p-Dimethylaminophenyl-2,6-dimethylpyridindicarbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{26}O_4N_2$. Aus vorstehend beschriebenem Dihydroester beim Erhitzen mit sublimiertem Schwefel auf 150°. Krystalle aus A. oder PAe., F. 124,5°, ll. in Bzl., Ä., Chlf. und h. A., l. in verd. HCl. Wird von sd. alkoh. KOH verseift. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 137—40. Februar 1920. [23/11. 1919.] London, King's College.) Posner.

Praphulla Chandra Ghosh, *Farbstoffe aus Chinolinsäure.* Die Chinolineine, die Kondensationsprodd. der Chinolinsäure mit Phenolen oder Aminen sind weniger tief gefärbt u. fluorescieren weniger stark als die entsprechenden Phthaleine; Farbtiefe und Stärke der Fluorcenz laufen parallel. — *Chinolinsäure*, aus 10 g Chinolin in 150 ccm Aceton und der berechneten Menge $KMnO_4$ in 5%ig., wss. Lsg. bei etwa 10°; als Nebenprod. entsteht ein Stoff mit 17,16% N, gelbliche Nadeln aus A., F. 71—72°, unl. in Alkali, mit Wasserdampf flüchtig. — *Chinolinsäureanil*, $C_{13}H_8O_2N_2$, aus 0,5 g Chinolinsäure u. 2 ccm Anilin beim Erhitzen in 10—15 Min., farblose Nadeln, F. 248—251°. — *Chinolinylphenylhydrazin*, $C_{13}H_9O_2N_3 = C_5H_3N \cdot <(CO)_2> N \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 0,5 g Chinolinsäure u. 2 ccm Phenylhydrazin beim Erhitzen in 10 Min., Krystalle, F. 237—238° (Zers.). — *Resorcinchinolinein*, $C_{19}H_{11}O_5N$ (I.), aus 2 g Chinolinsäure und 4 g Resorcin bei 180—200° in 2 Stdn., amorpher Nd., aus A. durch W. gefällt, F. 266—267° (Zers.), fluoresciert in A., Aceton, Toluol, die Lsg. in wss. KOH fluoresciert orangegrün; $Ag_2 \cdot C_{19}H_9O_5N$, Nd. — *Phloroglucinchinolinein*, $C_{19}H_{11}O_7N$, aus Chinolinsäure u. Phloroglucin bei 130—150° in 10 Min.,

rote Krystalle aus W., F. 275—277° (Zers.), sll. in A. — *m-Phenylendiaminchinolinein*, $C_{19}H_{14}O_2N_4$ (II.), aus 1 g Chinolinsäure u. 3 g m-Phenylendiaminhydrochlorid



bei 210—220° in 25 Min., Nd., aus A. durch Ä. gefällt, F. 232—235° (Zers.). — *m-Dimethylaminophenolchinolinein*, $C_{21}H_{21}O_3N_3$, aus 0,75 g Chinolinsäure und 1,5 g m-Dimethylaminophenol bei 120—150° in 20 Min., Krystalle aus verd. A., F. 148 bis 151° (Zers.), fluoresciert in A. rotviolett, in Eg. oder alkoh. HCl noch tiefer. — *2,4-Diaminophenolchinolinein*, $C_{19}H_{14}O_4N_4$ (III.), aus 1 g Chinolinsäure u. 3 g 2,4-Diaminophenolhydrochlorid bei 180° in wenigen Min., rotbrauner, amorpher Nd., aus A. durch W. gefällt, schm. nicht bis 290°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1102 bis 1105. Sept. [31/7.] 1919. Bengal, Indien. Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

Paul Diergart, *Emetin. Ein Wort zur Klarstellung seiner Entdeckung.* In einer Bemerkung zur Veröffentlichung S. RABOWS (Chem.-Ztg. **44**. 110; C. **1920**. II. 658) wird mitgeteilt, daß Emetin von PELLETIER und MAGENDIE (Annales de Chim. et de Physique **4**. 172—85) schon im Jahre 1817 entdeckt worden ist. (Chem.-Ztg. **44**. 199. 6/3. Bonn.) PFLÜCKE.

A. Goris und **Ch. Vischniac**, *Eigenschaften und Zusammensetzung der Primverose.* (Bull. Sciences Pharmacol. **27**. 13—16. — C. **1920**. I. 469.) KEMPE.

René Wurmser, *Die Wirkung des Lichtes auf das kolloidale Chlorophyll in Gegenwart von Stabilisatoren.* Kolloides Chlorophyll, nach WILLSTÄTTER u. STOLL bereitet, ist noch weit lichtempfindlicher, als das in den Pflanzen befindliche. Durch gewisse Kolloide läßt sich die Empfindlichkeit erheblich herabsetzen; am stärksten wirkte von den geprüften Substanzen Gelatine, viel schwächer Eiereiweiß und Gummi arabicum, gar nicht Stärke. In den Pflanzen könnte dazu noch ein Einfluß der Salze auf die gebildeten Komplexe kommen. Wenn das Schutzkolloid durch Abhaltung des O wirkt, kann man vielleicht dasselbe von CO_2 erwarten. (C. r. soc. de biologie **83**. 437—38. 27/3. [12/3.*].) SPIEGEL.

J. Thonnard, *Beitrag zum Studium der Hämoglobine.* Für die *Reduktion des Oxyhämoglobins* mit Schwefelammonium zur Unterscheidung von *Kohlenoxydhämoglobin* sind sowohl die Konz. des Reduktionsmittels als auch die Temp. und der Ursprung des zu untersuchenden Blutes von erheblicher Bedeutung. Es werden Unterss. hierüber an menschlichem und tierischem Blute mitgeteilt. Unter sonst gleichen Verhältnissen sind die Oxyhämoglobine der Warmblüter weit beständiger, als diejenigen der Kaltblüter. (C. r. soc. de biologie **83**. 441—42. 27/3. [12/3.*] Straßburg, Ecole sup. de Pharm., Lab. von P. LAVIALLE.) SPIEGEL.

J. Thonnard, *Beitrag zum Studium der Kohlenoxydhämoglobine.* Es wurden bei verschiedenen Tempp. am Blute des Menschen, des Rindes und des Karpfens die Zeiten gemessen, die bei gleichmäßigem Gasstrom erforderlich sind, um Kohlenoxydhämoglobin durch H_2 in reduziertes Hämoglobin oder durch O_2 in Oxyhämoglobin zu verwandeln. Es ergab sich vollständiger Parallelismus zwischen diesen Wrkgg. und der Beständigkeit der Oxyhämoglobine gegen $(NH_4)HS$ (vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 441; vorst. Ref.). (C. r. soc. de biologie **83**. 443—44. 27/3. [12/3.*] Straßburg, Ecole sup. de Pharm., Lab. von P. LAVIALLE) SPIEGEL.

O. Lehmann, *Über Strukturverdrehung bei schleimig-flüssigen Krystallen.* Erzeugung von Schraubenstruktur durch mechanische Verdrehung ist bei erzwungen homogenen, schleimig fl. Krystallen nicht möglich, bei solchen mit konischen

Strukturstörungen nur in geringem Maße und bei starker Deformation. Durch fremde Beimischungen (B. von Mischkrystallen) entsteht Schraubenstruktur dann, wenn sich die Moleküle nicht wie einachsige Blättchen verhalten, was z. B. für die Cholesterylverbb. zutrifft. Sie äußert sich in der Drehung der Polarisationsebene bei angeschmiegten Schichten, welche sich trotz der Zweiachsigkeit der Moleküle einachsig verhalten, weil nur die Ebenen der Blättchen parallel bleiben, während die Kantenrichtungen sich beständig ändern. Setzt man allmählich z. B. *Cholesterylchlorid* zu *Cholesterylpropionat*, so sind die entstehenden Drehungen entgegengesetzt gleich denen, die durch Zumischung von Propionat zu Chlorid entstehen, eine Regel, die an das Gesetz von Wrkg. und Gegenwrkg. erinnert. Bei Mischung von Cholesterylchlorid mit Cholesteryloleat erhält man einzelne voneinander getrennte Krystallindividuen, deren Struktur mit aller Genauigkeit untersucht werden kann. Wird in einer keilförmigen Schicht zugleich gewöhnliche Doppelbrechung durch Schiefstellung der Moleküle hervorgerufen, so zeigen sich die optischen Erscheinungen, die früher durch Schwebungen der Homöotropie zu erklären versucht wurden. (Ann. der Physik [4] **61**. 501—32. 16/3. **1920**. [3/9. 1919.) Karlsruhe, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

A. Richaud, *Über den Polymorphismus der Cholesterinkrystalle.* Bei Verdunstung der Lsg. in h. Eg. bleibt das Cholesterin nicht selten in Form verzweigter Büschel (Abb. im Original) statt der kreuzweise gelagerten langen Nadeln; auch die Umwandlung in rhombische Tafeln durch einen Tropfen A. findet nicht immer statt. (C. r. soc. de biologie **83**. 389—91. 27/3.*) SPIEGEL.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Leonard Dobbin, *Über die Gegenwart von Ameisensäure in den Brennhaaren der Nessel.* Der Inhalt der Brennhaare wurde mit Filtrierpapier, das mit $BaCO_3$ imprägniert war, aufgesogen u. in dem hieraus extrahierten Formiat die Ameisensäure als Ba- oder Pb-Salz durch krystallographische Unters. identifiziert. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **39**. 137—42. 3/7. [16/5.] 1919. Edinburgh, Univ. Chem. Abt.) KEMPE.

A. Guilliermond, *Über das Metachromatin der Pilze.* Vf. gelangt zu der Ansicht, daß das Metachromatin sich in den Vacuolen im allgemeinen in Lsg. vorfindet, aber unter Umständen, anscheinend bei jedem pathologischen Zustande und in Zusammenhang mit dem Aciditätsgrade, in Körnchenform auftritt. Es vermag energisch Farbstoffe, anscheinend unter B. unl. Verbb., zu fixieren. (C. r. soc. de biologie **83**. 259—63. 6/3.*) SPIEGEL.

John Augustus Goodson, *Bestandteile der Blätter von Helinus ovatus. Helinus ovatus* E. MEYER ist eine kletternde Staude aus Südafrika, zu den Rhamnaceen gehörig. Die Unters. zeigt, daß die Pflanze *Aconitsäure*, *Quercetin*, ein *Saponin* und *Scyllitol* enthält. Außerdem wurde durch Verseifung des im PAe.-Extrakt enthaltenen Wachses *Cerylalkohol*, $C_{26}H_{54}O$, und durch Verseifung der im alkoh. Extrakt enthaltenen Glucoside *d-Glucosazon* isoliert. — *Aconitsäure*, $C_6H_6O_6$. Im Bleiacetatnd. aus dem wss. Extrakt. — *Scyllitol*, $C_6H_{12}O_6$. Im Nd. mit basischem Bleiacetat. Wasserfreie, monokline Rhomben aus h. W. Hexagonale Prismen mit 3 H_2O aus k. W. Färbt sich bei 320° dunkel. F. 353° unter Schäumen. — *Hexaacetylscyllitol*, $C_6H_6O_6(C_2H_3O)_6$, F. 291°. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 140—44. Febr. [15/1.] London, Wellcome Chem. Research Lab.) POSNER.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Friedrich Czapek, *Die organische Ernährung bei höheren grünen Pflanzen.* Es

wird die Ernährung bzgl. der Aufnahme der einzelnen Elemente betrachtet. (Naturwissenschaften 8. 226—31. 19/3. Prag.) Byk.

L. Maquenne und **E. Demoussy**, *Über die Absorption des Calciums durch die Pflanzenwurzeln und seine antitoxischen Eigenschaften gegenüber Kupfer.* Nach Verss. an Erbsenkeimlingen hindert weder die Ggw. von Ca die Aufnahme des Cu, noch die Ggw. von Cu die Aufnahme des Ca. Die antitoxische Wrkg. des Ca dem Cu gegenüber erklärt sich dadurch, daß das Ca die Entw. der Pflanze begünstigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **165**. 45; C. **1917**. II. 470), und das Cu sich dem entsprechend auf ein größeres Pflanzenvolumen verteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 420—25. [23/2.].) Kempe.

W. E. Pauli und **J. Grober**, *Über den Einfluß normaler Kathodenstrahlen auf das lebende Gewebe.* Es wurden für die Bestrahlung zwei in der Reihe der Lebewesen weit auseinanderliegende Arten gewählt, nämlich das Bacterium coli u. die Larven des Axolotls. Die Bakterien wurden der Kathodenstrahlung in einer Schicht von $^1/_4$ mm ausgesetzt, für sterile Handhabung der ganzen Apparatur war gesorgt. Bei gleichem Energieaufwand im Induktor ist die Energieausnutzung an demselben absorbierenden Medium etwa $4 \cdot 10^6$ mal größer im Falle der Kathodenstrahlen als im Falle der Röntgenstrahlen. Die Resultate der experimentellen Unters. ergeben in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen eine ungleich größere Wrkg. der Kathodenstrahlen auf das lebende Gewebe als der Röntgenstrahlen. (Physikal. Ztschr. **21**. 148—50. 15/3. 1920. [19/10. 1919].) Byk.

Georges Blanc, *Über die Erhaltung der Virulenz des infektiösen Ikterus bei Mücken (Culex pipiens).* Die Mücken, die an ikterischen Meerschweinchen gesaugt hatten, sind nicht virulent. Das Virus wird im Magen der Mücke zerstört. Eine Entwicklung der Spirochäten findet nicht statt. (C. r. soc. de biologie **83**. 263 bis 264. 6/3.) Joachimoglu.

S. Krongold-Vinaver, *Pathogene Eigenschaften und Virulenz der Streptokokken.* Im Anschluß an frühere Unterss. (C. r. soc. de biologie **82**. 606; C. **1919**. III. 402) wird weiter gezeigt, daß zwischen Virulenz der Streptokokken u. ihren biologischen Eigenschaften kein Parallelismus besteht. Zur Gewinnung eines Antiserums ist ein virulenter Keim erforderlich. (C. r. soc. de biologie **83**. 253—54. 6/3.) Joachim.

F. Arloing und **G. Richard**, *Über die vitale Färbung der metachromatischen Körnchen der Diphtheriebacillen.* Die vitale Färbung der Körnchen gelingt mit Hilfe von Nilblau. (C. r. soc. de biologie **83**. 267—269. 6/3.) Joachimoglu.

Ferdinand Arloing und **Gabriel Richard**, *Auftreten von metachromatischen Körnchen bei den Pseudodiphtheriebacillen. Begünstigende Kulturbedingungen.* In den Pseudodiphtheriebacillen können metachromatische Körnchen auftreten, die dieselben Eigenschaften in bezug auf Färbung haben, wie die echten Diphtheriebacillen. Die Körnchen treten besonders auf festem. mit Lecithin versetztem Nährboden auf. Die Virulenz ist unabhängig von den metachromatischen Körnchen. (C. r. soc. de biologie **83**. 401—3. 27/3.) Joachimoglu.

Johannes Buder, *Aus der Biologie der Purpurbakterien.* Zusammenfassung früherer Arbeiten. (Naturwissenschaften **1920**. 261—68. 9/4.) Joachimoglu.

4. Tierphysiologie.

P. Portier und **Lucie Randoin**, *Über die Entstehung der Vitamine im Darm von Kaninchen, die mit sterilisierter Nahrung gefüttert werden.* Bei Kaninchen und Tauben entstehen im Darm offenbar durch Wrkg. von Bakterien Vitamine, denn es gelingt, durch Beimengung von Faeces steril ernährter Tiere den Ausbruch von Krankheitssymptomen zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 478—80. 23/2.) Joachimoglu.

Th. Nogier, *Lange Dauer der Hautreaktion nach Radiumapplikation.* Bestrah-

lung einer Narbe mit $RaBr_2$ rief eine Wunde hervor, die erst nach 5 Monaten geheilt wurde. (C. r. soc. de biologie **83**. 422—24. 27/3.) Joachimoglu.

A. Tournade und **G. Giraud**, *Wodurch hebt Bariumchlorid die Vaguswirkung am Herzen auf?* $BaCl_2$ erregt den Accelerans so stark, daß der faradisierte Vagus die Wrkg. nicht aufheben kann. (C. r. soc. de biologie **83**. 117—18. 7/2.) Joachim.

Pierre Mathieu, *Über die Wirkung des Bariumchlorids auf das Herz und über die Vaguserregung.* Die von Tournade und Giraud (C. r. soc. de biologie **83**. 117; vorst. Ref.) beim Hunde erhaltenen Ergebnisse sind eine Bestätigung vom Vf. früher (Thèse, Nancy 1914) beim Frosche erhobener Befunde. (C. r. soc. de biologie **83**. 382—83. 27/3. Nancy, Lab. de Physiol. de la Faculté de Médecine.) Joachimoglu.

B. G. Duhamel und **R. Thieulin**, *Neuere Untersuchungen über die biologische Wirksamkeit der Kolloide.* Wurden einem Meerschweinchen Kolloide (Au, Ag, Fe, C, S) injiziert, so zeigen die Autolysate der Leber in vitro gegenüber Bakterietoxinen größere antihämolytische Kraft, als Autolysate einer n. Leber. (C. r. soc. de biologie **83**. 249—51. 6/3.) Joachimoglu.

B. G. Duhamel und **R. Thieulin**, *Neuere Untersuchungen über die biologische Wirkung der Kolloide.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 249; vorst. Ref.) Es wird weiter gezeigt, daß die Leber eines mit Kolloiden behandelten Tieres Diphtherie- und Tetanustoxin stärker entgiftet, als das Autolysat einer n. Leber. (C. r. soc. de biologie **83**. 292—93. 13/3.) Joachimoglu.

E. Bardier und **E. Martin-Sans**, *Veränderlichkeit der Giftwirkung der Mistel mit der Wirtspflanze.* (Vgl. Bonnamour u. Niquet, Bull. Sciences Pharmacol **25**. 283; C. **1919**. I. 243.) Die Giftwrkg. ist besonders ausgesprochen bei Misteln von der Pappel im Vergleiche zu solchen von Weide und Apfelbaum. Von jenen führen 0,2 g pro kg Hund u. 0,3 g pro kg Kaninchen intravenös unmittelbar den Tod herbei, während von diesen erheblich größere Gaben nicht oder nur langsam töten. (C. r. soc. de biologie **83**. 379—81. 27/3.* Toulouse, Fac. de Méd.) Spiegel.

Joh. Feigl, *Statistisches über die Vergiftungsfälle einer großen Krankenanstalt.* Zusammenstellung der in den Jahren 1913—1919 in dem physiologisch-chemischen Laboratorium des Krankenhauses vorgenommenen toxikologischen Unterss. (Ztschr. f. Krankenanst. **16**. 90—96. 17/3. u. 108—12. 31/3. Sep. vom Vf. Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenh.) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

J. Morgenroth, **H. Biberstein** und **R. Schnitzer**, *Die Depressionsimmunität. Studien über Superinfektion mit Streptokokken.* Diese Immunität äußert sich „klinisch“ darin, daß die chronisch vorinfizierten Mäuse nach Infektion mit einer Streptokokkendosis, die bei n. Tieren Bakteriämie hervorruft, keinerlei Symptome zeigen. Es findet eine Depression der Virulenz statt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 337—40. 25/3.) Joachimoglu.

Paul Durand, *Nichtresorption des Diphtherieantitoxins durch die Rectalschleimhaut.* Nach rectaler Einführung selbst großer Gaben des Antitoxins war eine Immunisierung von Kindern, gemessen am Ausfall der Rk. von Schick, nicht festzustellen. (C. r. soc. de biologie **83**. 403—4. 27/3. Lyon, Inst. bactériol.) Joachim.

B. G. Duhamel und **R. Thieulin**, *Änderungen des Agglutinin- und Opsonintiters des Serums nach Injektion von Kolloiden.* Der Agglutiningehalt des Serums gegen Staphylokokken konnte bei Kaninchen durch Injektion von kolloidem Au, Ag, C, S, Eiweiß erhöht werden, während die Injektion von kolloidem Fe oder Cu Verminderung hervorrief. Die Phagocytenzahl wurde nicht verändert. (C. r. soc. de biologie **83**. 386—89. 27/3.) Joachimoglu.

Schluß der Redaktion: den 7. Juni 1920.

Nr. 26.
Wiss. Teil:
S. 865—898.
Techn. Teil:
S. 789—816.

1920. Bd. I/II.
30. Juni.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Unter Mitwirkung des

Vereins Deutscher Chemiker

herausgegeben von der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteure: Prof. Dr. L. **Spiegel** und Dr. **M. Pflücke.**

Berlin W. 10, Sigismundstraße 4.

91. Jahrgang [6. Folge. 2. Jahrgang.]

1920.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 4 Bände. Abonnementspreis 400 M.

Jeder Band enthält eine systematische Übersicht, für jedes Halbjahr werden Sach- und Namenregister beigegeben, die den Schluß von Bd. II und Bd. IV bilden.

Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin und Leipzig.

Inhaltsverzeichnis dieses Heftes umstehend.

Inhalt.

Wissenschaftlicher Teil.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

D. Organische Chemie.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

4. Tierphysiologie.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Namenregister.

V. Anorganische Industrie.

VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

XI. Harze; Lacke; Firnis; Klebemittel; Tinte.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Namenregister.

Patentanmeldungen.

10. Juni 1920.

3a, 4. H. 77627. **Dauerwäsche** und Verfahren zu ihrer Herstellung. Cellocoll-Ges. m. b. H., Berlin. 10/7. 1919.

4g, 44. P. 37856. **Gebläsebrenner.** Gustav Platz, Berlin. 27/5. 1919.

4g, 52. T. 22138. **Brennerkopf** für Gasheizbrenner mit übereinanderliegenden Flammenkränzen; Zus. z. Anm. T. 22104. Max Twelkmeyer, Berlin u. Franz Karal, Lichtenberg. 13/7. 1918.

10c, 5. K. 71343. **Rohtorf,** Vorrichtung zum Zerkleinern von —. Gebr. Klaus, Maschinenfabrik, Flensburg. 18/12. 1919.

12a, 2. H. 72357. **Rektifizierkolonnen,** Vorrichtung zur Erzielung eines ungestörten Rücklaufs bei —. Carl A. Hartung, Berlin. 25/6. 1917.

12c, 1. O. 11274. **Gesättigte Lösungen,** Vorrichtung zur Herstellung —. Wilhelm Otte, Essen, Ruhr. 7/11. 1919.

12d, 5. N. 17276. **Filterpresse.** Maximilian Neide, Kochendorf a. Neckar. 17/4. 1918.

12d, 25. R. 46446. **Metallfiltergewebe,** Verfahren zur Herstellung von —. John Rahtjen, Altona-Ottensen. 2/9. 1918.

12e, 1. W. 51641. **Füllkörper** für Wasch-, Reaktions-, Absorptions-, Abscheideapparate u. dgl.

Reinhard Wussow, Charlottenburg und Emil Schierholz, Berlin-Schöneberg. 22/10. 1918.

12e, 2. F. 43487. **Reinigen von Gasen,** Vorrichtung zum —. Theodor Fröhlich, Berlin. 2/8. 1918.

12e, 2. Z. 11183. **Elektrische Gasreinigung,** Verfahren zur Beseitigung des bei der — niedergeschlagenen Staubes. Heinrich Zschocke, Kaiserslautern. 27/10. 1919.

12o, 11. H. 76194. **Fettsäuren, Aldehyde und Ketone,** Verfahren zur Darstellung von —. Carl Harries, Berlin-Grunewald. 19/2. 1919.

12o, 25. B. 91070. **Sauerstoffhaltige Derivate des $\alpha\,\beta$-Dibromtetrahydronaphtalins.** Julius v. Braun, Berlin. 6/10. 1919.

12o, 26. B. 87506. **Feste Kolloide aus Rohmontanwachs,** Verfahren zur Herstellung —; Zus. z. Anm. L. 45740. H. Th. Böhme, A.-G., Chemische Fabrik u. Ernst Last, Chemnitz. 16/4. 1918.

12p, 1. V. 14117. **Alkohole und Aminoalkohole der Chinolinreihe,** Verfahren zur Darstellung von —. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 7/3. 1918.

12q, 22. H. 64573. **Kondensationsprodukte aus Phenolsulfosäuren,** Verfahren zur Darstellung von —. Franz Haßler, Hamburg-Volksdorf. 8/12. 1913.

18a, 6. H. 77950. **Gichtverschluß für Hochöfen** mit im Beschickungsbehälter angeordnetem, mit dem Beschickungsgut sich senkendem Deckelverschluß. Ludwig Hörold, Igstadt-Wiesbaden, Taunus. 11/8. 1919.

18a, 10. St. 31747. **Erzeugung von Siliciumferromangan oder Silicospiegel im Hochofen,** Verfahren zur —. Caspar Stöckmann sen., Duisburg-Ruhrort. 24/2. 1919.

18a, 11. F. 45413. **Steinerner Gas- oder Winderhitzer.** Façoneisen-Walzwerk, L. Mannstaedt & Cie. Akt.-Ges. u. Hugo Bansen, Troisdorf b. Köln a. Rh. 2/10. 1919.

18b, 14. T. 23533. **Siemens-Martinofen** mit getrennten und für sich abgewölbten Luft- und Gaszügen. Johann Theobald, Hannover. 19/1. 1920.

22h, 1. A. 30991. **Harzartige Kondensationsprodukte,** Verfahren zur Herstellung —; Zus. z. Anm. A. 30928. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. 18/9. 1918.

22h, 1. A. 31024. **Harzartige Kondensationsprodukte,** Verfahren zur Herstellung —; Zus. z. Anm. A. 30928. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. 17/9. 1918.

22h, 4. B. 86857. **Entfernen von Gewebeimprägnierungen,** Verfahren zum —. Gustav Bonwitt, Charlottenburg. 17/7. 1918.

23e, 1. V. 15088. **Gegen Kalk unempfindliche oder wenig empfindliche Seife,** Verfahren zur Herstellung —. Wilhelm Vaubel, Darmstadt. 24/11. 1919.

23f, 1. R. 49500. **Seifenprägepresse.** C. E. Rost & Co., Maschinen-, Kessel- und Apparatebauanstalt, Dresden. 11/2. 1920.

23f, 2. R. 49522. **Abkantemaschine für Seifenstücke,** von zylindrischer oder ähnlicher Gestalt. C. E. Rost & Co., Maschinen-, Kessel- u. Apparatebauanstalt, Dresden. 12/2. 1920.

26d, 8. B. 82692. **Schwefelwasserstoff-Reinigung,** Verfahren zur — von Gasen. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21/10. 1916.

29b, 3. D. 35034. **Fällung von Cellulose,** Verfahren zur — aus Viskose. Deutsche Zellstoff-Textilwerke G. m. b. H., Elberfeld. 11/10. 1918.

30h, 3. Z. 10804. **Räudemittel,** Verfahren zur Herstellung eines —. F. Zeidler, Coswig, Sa. 3/8. 1919.

39a, 10. F. 44409. **Rückgewinnung von Lösungsmitteln für Tauch- und andere Apparate zur Herstellung von Gummiwaren,** Einrichtung zur —. Paul Franke, Leipzig. 31/3. 1919.

40a, 5. S. 52518. **Vorrichtung, um Materialien während des Röstens, Mischens** oder eines ähnlichen Vorganges durch einen sich drehenden Zylinder hindurchzufördern. Asbjorn Sonsthagen, Forrest Lea, High Stone, Essex, Engl. 13/3. 1920. Großbritannien 17/2. 1919.

40c, 8. H. 75634. **Ausscheiden und Raffinieren von Metallen,** Verfahren zum —, insbesondere von Kupfer und Nickel aus Schmelzflüssen u. dgl. Gustav Haglund, Falun, Schweden. 23/11. 1918. Norwegen 19/12. 1917.

42b, 18. W. 54908. **Colorimeter.** Santiago Felipe Wildermuth, St. Gallen, Schweiz. 29/3. 1920.

48b, 1. H. 78323. **Metallreinigungs- u. Entfettungsanlage.** Max Heller, Charlottenburg. 12/9. 1919.

53k, 1. B. 84736. **Verbesserung des Geschmackes und Geruches von Gemüse- und Futterpflanzen aus der Familie der Cruciferen,** Verfahren zur —, sowie aus verwandten Familien. Hugo Brün, Köln a. Rh. 17/10. 1917.

53k, 1. St. 31914. **Nährmittelgrundlage,** Verfahren zur Herstellung einer —. Hugo Stoltzenberg, Berlin-Wilmersdorf. 23/4. 1919.

55d, 22. W. 53631. **Papiere, Kartons und Pappen auf der Langsiebpapiermaschine,** Verfahren zur Herstellung von —. Richard Wallig, Cöthen i. Anh. 15/10. 1919.

57b, 8. I. 19707 u. I. 19708. **Farbenempfindliche Masse für photographische Zwecke,** Verfahren zur Herstellung einer —. Ilford Limited, Ilford, Engl. 9/10. 1919. Großbritannien 15/10. 1918.

80b, 9. N. 17614. **Kieselgur,** Verfahren zur Herstellung wasserfester —. Wilhelm Bünte, Hannover-Linden. 23/11. 1918.

80b, 15. B. 86917. **Kunststeinmassen,** Verfahren zur Erzeugung von den natürlichen gleichenden Musterungen in —. Willem Jacobus de Bas, Haag, Holland. 24/7. 1918. Holland 2/4. 1917.

80c, 1. G. 49225. **Gaspfeife.** Karl Gunnar Gustafsson, Helsingborg. 29/9. 1919.

80c, 13. L. 49201. **Beschickungsvorrichtung für Schachtöfen,** Selbsttätige — zum Brennen von Cement, Kalk, Dolomit u. dgl. oder zum Agglomerieren von Erzen. E. C. Loesche, Berlin-Friedenau. 31/10. 1919.

Notiz

für die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Jahresbeitrag und Abonnementspreis auf **„Berichte“** und **„Zentralblatt“** für **1920.**

	Deutschland und Österreich	Ausland (Zahlung durch Bankscheck in einer der angegebenen Währungen)		
	Reichsmark	Holl. Gulden	Schweiz. Franken	Dollar
Beitrag	10 (Berl. ord. Mitgl. 15)	2,50	5	1
Berichte	45	18	40	7,50
Zentralblatt	200	16	35	6,50
do., einseit. bedr.	350	24	58	10

Adresse für Geldsendungen:

Geh. Reg.-Rat **Dr. F. Oppenheim**, Berlin SO. 36, Lohmühlenstr. 67.
(Postscheck-Konto Berlin NW. 7 Nr. 1241,
Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin SO. 36.)

Reklamationen von Heften

der „Berichte“ und des „Zentralblattes“, welche den Mitgliedern nicht zu den rechtzeitigen Terminen zugegangen sind, sind in allen Fällen zunächst innerhalb 14 Tagen nach dem Erscheinungstermin schriftlich bei dem zuständigen Postamt anzubringen. Sollte die Reklamation bei dem Postamt ohne Erfolg bleiben, so beliebe man, sich alsbald an die Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4. zu wenden. **Kostenlos** können Hefte, welche bei der Expedition verloren gegangen sind, **nur** ersetzt werden, wenn die Reklamation innerhalb 4 Wochen nach dem Erscheinen der betreffenden Hefte erfolgt ist.

Berlin W 10,
Sigismundstr. 4

Geschäftsstelle
der
Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Prof. Dr. Hesse, Berlin.
Für den Inseratenteil: R. Friedländer & Sohn, Berlin.